UNIVERSITY OF MAINE
LIBRARY

Class no. 540.5
Book no. SA 45 v.18
Accession no. 48720.

LIBRARY
UNIV OF MAINE

LIBRARY
UNIV. OF MAINE

LIBRARY
UNIV. OF MAINE

LIBRARY
UNIV OF MAINE

SAMMLUNG

Chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Begründet von **Prof. Dr. F. B. AHRENS.**

Unter Mitwirkung von

Prof. Dr. A. Angeli-Florenz, Prof. Dr. K. Arndt-Charlottenburg, Prof. Dr. E. Baur-Zürich, Dr. W. Bertelsmann-Berlin, Prof. Dr. A. Beythien-Dresden, Prof. Dr. K. Brand-Gießen, Prof. Dr. G. Bruni-Padua, Prof. Dr. K. v. Buchka-Berlin, Prof. Dr. G. Carrara-Mailand, Dr. P. Cohn-Wien, Prof. Dr. E. Comanducci-Neapel, Prof. Dr. M. Dennstedt-Hamburg, Prof. E. Donath-Brünn, Prof. Dr. K. Drucker-Leipzig, Prof. Dr. F. Ehrlich-Breslau, Prof. Dr. F. Ephraim-Bern, Prof. Dr. L. Gattermann-Freiburg i. B., Prof. Dr. F. Giesel-Braunschweig, Prof. Dr. A. Hantzsch-Leipzig, Direktor Dr. A. Heinecke-Berlin, Prof. Dr. F. W. Hinrichsen-Berlin, Prof. Dr. E. v. Hjelt-Helsingfors, Dr. K. Jellinek-Danzig, Prof. Dr. S. M. Jörgensen-Kopenhagen, Prof. Freiherr H. v. Jüptner-Wien, Prof. Dr. H. Kaufmann-Stuttgart, Prof. Dr. J. Koppel-Berlin, Prof. Dr. R. Kremann-Graz, Prof. Dr. C. Liebermann-Berlin, Prof. Dr. A. Lottermoser-Dresden, H. Lundén-Stockholm, Prof. Dr. G. Lunge-Zürich, Prof. Dr. W. Marckwald-Berlin, Dr. B. M. Margosches-Brünn, Dr. W. Mecklenburg-Clausthal, Prof. Dr. Julius Meyer-Breslau, Direktor Dr. M. Mugdan-Nürnberg, Prof. Dr. W. Nernst-Berlin, Dr. M. Nierenstein-Bristol, Prof. Dr. R. Nietzki-Basel, Prof. Dr. Rau-Aachen, Dr. G. Rauter-Berlin, Prof. Dr. G. Rohde-München, Dr. W. Roth-Cöthen, Dr. G. Rudorf-London, Prof. Dr. J. Schmidt-Stuttgart, Prof. Dr. Max Scholtz-Greifswald, Prof. Dr. G. Schultz-München, Prof. Dr. A. Skrabal-Wien, Dr. M. Speter-Berlin, Prof. Dr. Spiegel-Berlin, Geh. Reg.-Rat Dr. V. Steger-Berlin, Prof. Dr. J. Tafel-Würzburg, Prof. Dr. A. Thiel-Marburg, Prof. Dr. W. Vieweg-Berlin, Prof. Dr. E. Vongerichten-Jena, Prof. Dr. D. Vorländer-Halle, Prof. Dr. P. Walden-Riga, Prof. Dr. E. Wedekind-Straßburg, Dr. F. Weigert-Berlin, Prof. Dr. H. Wieland-München, Prof. Dr. W. Wislicenus-Tübingen u. A.

herausgegeben von **Prof. Dr. W. HERZ,** Breslau.

XVIII. BAND.

MIT 4 TAFELN IM TEXT UND 2 KURVEN.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1912.

LIBRARY
OF THE
MAN TO VIEW

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Das Hydrosulfit. Teil II. Anorganische, organische und technische Chemie des Hydrosulfits. Von Dr. Karl Jellinek, Privatdozent an der Technischen Hochschule zu Danzig. Mit 2 Kurven 1

Die Konstitutionserforschung der wichtigsten Opiumalkaloide. Von Dr. Paul Kappelmeier. Mit 4 Texttafeln 225

Die Nitramine. Von Dr. H. J. Backer in Leiden 359

48224

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/sammlungchemisc0000prof

Das Hydrosulfit.

Teil II.

Anorganische, organische und technische Chemie des Hydrosulfits.

Von

Dr. **Karl Jellinek,**

Privatdozent an der Technischen Hochschule zu Danzig.

Mit 2 Kurven.

Einleitung.

Der erste Teil der Hydrosulfitmonographie umfaßte die physikalische Chemie des Hydrosulfits.

In dem vorliegenden zweiten Teil soll die anorganische Chemie, die organische Chemie sowie die technische Darstellung und technische Verwendung des Hydrosulfits behandelt werden.

I. Anorganische Chemie.

In diesem ersten Abschnitt finden die Metallsalze der hydroschwefligen Säure ($\overset{I}{Me}_2S_2O_4$ usf.), weiter die aus ihnen kombinierten Doppelsalze und endlich die hydroschweflige Säure ihre Besprechung.

Geschichte.

Die Geschichte der anorganischen Chemie des Hydrosulfits ist in ihren Grundzügen bereits in Teil I, S. 1—3 angedeutet worden und soll hier noch etwas näher betrachtet werden. Der Entdecker des Hydrosulfits war Chr. Fr. Schönbein[1]). Seinen Beobachtungen

[1]) I. Ueber den entfärbenden Einfluß einer eigentümlichen Säure des Schwefels und deren Salze auf das in Schwefelsäure gelöste Indigblau. Verhandl. d. Baseler Naturf.-Gesellsch. vom 17. November und 19. Dezember 1852. — II. Ueber Farbenveränderungen. Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. in Wien **11**, 464 (Oktober 1853) u. J. f. pr. Ch. **61**, 193 (1854); Ueber die Entbläuung der Indigolösung durch saure Sulfite. Verhandl. d. Baseler Naturf.-Gesellsch. II, 15 (Januar 1858), siehe auch Ed. Schär, Ber. **27**, 2714—2722 (1894).

gingen nur einige zufällige Beobachtungen von Stahl (1718)[1]), Berthollet (1789)[2]), Fourcroy (1801)[3]), Vauquelin und Könne[4]) über die Auflösung von Metallen in schwefliger Säure und die dabei auftretende Rotfärbung voraus. Schönbein war sich darüber vollständig im klaren, daß bei der Einwirkung von Zink auf wäßrige schweflige Säure eine ganz bestimmte, sowohl von der schwefligen Säure als auch von der Thioschwefelsäure charakteristisch unterschiedene neue Oxydationsstufe des Schwefels auftrete. In der zweiten, in Anmerkung 1 genannten Abhandlung über Farbenveränderungen spricht sich Schönbein in dem Abschnitt: „Ueber die Veränderlichkeit der Farbe des Indigo" des genaueren über die Bildungsweise und Eigenschaften der fraglichen neuen Säure und ihrer Salze aus, der er aber noch keinen Namen gab. Da seine Untersuchungen nur qualitativer Natur sind, so konnte er noch keine Molekularformel für die Säure aufstellen. Schönbein sind bereits die zwei Hauptdarstellungsmethoden für diese neue Säure und ihre Derivate genau bekannt, nämlich 1. die kathodische, elektrolytische Reduktion der wäßrigen schwefligen Säure und der Bisulfite, sowie 2. die Auflösung von Zink oder Eisen in den Lösungen derselben Stoffe. Betreffs der Elektrolyse bemerkt er folgendes: „Beim Durchgang eines Voltaschen Stromes durch wäßrige schweflige Säure färbt sich diese bald an der negativen Elektrode grau und gelb, ohne daß sich anfänglich Schwefel ausschiede, was erst später geschieht." „Faraday und andere geben an, der an der negativen Elektrode ausgeschiedene Wasserstoff reduziere die dort befindliche schweflige Säure unmittelbar zu Schwefel. Was das Endergebnis betrifft, so ist dem allerdings so, allein obige Angaben (charakteristische Reduktionswirkungen der neuen Säure) zeigen, daß der schwefligen Säure anfänglich nur ein Teil ihres Sauerstoffs entzogen wird und eben infolge hiervon eine Oxydationsstufe des Schwefels entsteht, die niedriger sein muß als diejenige von SO_2, und welcher die braungelbe Farbe, das außerordentliche Entbläuungsvermögen (gegenüber Indigo) usw. zukommt." Bezüglich der zweiten Darstellungsmethode bemerkt Schönbein: „Die wäßrige schweflige Säure löst bekanntlich Zink, Eisen und einige andere Metalle ohne Wasserstoffgasentwicklung auf, indem sie sich hierbei sofort braungelb

[1]) Kopp, Geschichte der Chemie, Bd. 3. Fr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1845.

[2]) Ann. de chimie **2**, 58 (1789).

[3]) Système des Connaissances chimiques **5**, 380 (1801).

[4]) Poggendorffs Ann. **63**, 345 (1844).

färbt. Gießt man die Säure, nachdem sie nur wenige Sekunden mit Zink oder Eisenfeile geschüttelt worden, vom übrigbleibenden Metalle ab, so besitzt sie schon in einem außerordentlichen Grade das Vermögen, die Indigolösung zu entbläuen." Des weiteren unterscheidet Schönbein eine Lösung, die man nur durch kurze Einwirkung der Zinkteile auf wäßrige schweflige Säure erhalten hat, eine saure, gelbe Flüssigkeit, von der durch längere Einwirkung des gleichen Metalls auf wäßrige schweflige Säure erhaltenen farblosen, neutralen Flüssigkeit. In der ersten Lösung befindet sich, wie wir heute wissen, freie hydroschweflige Säure, in der zweiten neutrales Zinkhydrosulfit. Ferner weist Schönbein nach, daß bei beiden Darstellungsmethoden dieselbe Säure mit den gleichen Eigenschaften entsteht, von denen ihm hauptsächlich bekannt sind: das außerordentlich starke Entbläuungsvermögen Indigo gegenüber, welches der schwefligen Säure und ihren Salzen nur in sehr geringem Grade zukommt, und das Reduktionsvermögen gegenüber Metallsalzlösungen (Silber-, Quecksilber-, Kupfer-, Wismut-, Kobalt- und Nickelnitrat usf.). Daß diese reduzierenden Eigenschaften beim Neutralisieren der braungelben Säure mit Alkalien erhalten bleiben, war Schönbein ebenfalls bekannt. Ebenso aber auch, daß das reduzierende Agens durch alle Oxydationsmittel, wie Sauerstoff, Ozon, Chlor, Brom, Untersalpetersäure, aber auch durch Schwefelwasserstoff zerstört wird. Endlich war ihm auch die Zersetzung des Reduktionsmittels durch bloßes Stehen oder durch Erwärmen, wie durch Zusatz von Säure nicht entgangen. Schönbein faßt seine Ansicht über die fragliche Säure in folgende Sätze zusammen: „Es fragt sich nun, welcher Säure des Schwefels, welchen Salzen wir das außerordentliche Entbläuungsvermögen, das die schweflige Säure und ihre Salze auch nicht entfernt in diesem Grade besitzen, zuzuschreiben haben. Die unterschwefligsauren Salze (Thiosulfate) entbläuen weder die Indigolösung, noch zeigen sie die anderen angeführten Reaktionen unserer Zinksalzlösung. Aus diesen wesentlichen Unterschieden erhellt daher mit Gewißheit, daß das bei der Einwirkung der schwefligen Säure auf Zink usw. entstehende indigoentbläuende Salz von dem gewöhnlichen unterschwefligsauren Salze (Thiosulfat) verschieden sei. Ob bei der Reaktion des an der negativen Elektrode naszierenden Wasserstoffs oder des Zinks usf. auf wäßrige, schweflige Säure eine eigentümliche, bis jetzt noch nicht bekannte Oxydationsstufe des Schwefels sich bildet, müssen künftige Untersuchungen entscheiden." Nach einer Aufzählung aller charakteristischen, ihm bekannten Eigenschaften der neuen, in Rede stehenden

Oxydationsstufe des Schwefels geht Schönbein noch des genaueren, jedoch ohne quantitative Versuche anzustellen, auf die Entbläuung des Indigos ein. Er betont, daß Indigo, welcher durch die freie (hydroschweflige) Säure entfärbt wurde, durch Oxydationsmittel, durch längeres Stehen, sowie durch Erwärmung bei sorgfältigem Luftausschluß und durch Schwefelwasserstoff wieder gebläut werden kann. Bei Anwendung von neutralem Salz (Zinkhydrosulfit) zur Entbläuung des Indigos tritt aber die Blaufärbung durch längeres Stehen und Erwärmen der Lösung nicht mehr ein. Aus der Tatsache, daß nicht nur Oxydationsmittel, sondern auch Reduktionsmittel wie H_2S die Blaufärbung des entbläuten Indigos wieder herbeiführen, schließt Schönbein, daß es sich bei der Einwirkung der fraglichen, unbekannten Verbindung auf Indigo um keine Reduktionswirkung handle, sondern sich bloß eine lockere Verbindung zwischen Indigo und der hydroschwefligen Säure bilde, die durch Oxydationsmittel und H_2S zerstört werde, aber auch für sich allein allmählich zerfalle. Im Gegensatz dazu findet Schönbein, daß es sich bei der Entfärbung der Lackmustinktur durch die unbekannte Verbindung um eine Reduktion handle, da die entfärbte Tinktur durch Reduktionsmittel, wie z. B. Schwefelwasserstoff, nicht mehr gefärbt wird. In Ergänzung zu diesen Beobachtungen teilt Ed. Schär[1]) mit, daß Indigo, der durch freie hydroschweflige Säure entbläut wurde, durch Reduktionsmittel, wie Ferrosulfat, Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür, aber auch organische Reduktionsmittel, wie freies mikrokristallinisches Morphin, festes Acetanilid, wäßrige Pyrogallollösung, gesättigte wäßrige Anilinlösung, Paraldehyd und Benzaldehyd, wieder, und zwar sehr rasch, gefärbt werde. Daß der durch Hydrosulfit entfärbte Indigo zu Indigweiß reduziert wird, ist wohl nach den Untersuchungen vieler Forscher (siehe Abschnitt: Organische Chemie) nicht zweifelhaft. Ob nach der Reduktion des Indigos mit freier Säure, die ja sehr unbeständig ist, im Falle der obengenannten Reduktionsmittel komplizierte Nebenreaktionen eintreten, die die Wiederbläuungen erklären, ist nicht bekannt. Im Falle der Bläuung des reduzierten Indigos in saurer Lösung bei längerem Stehen oder beim Erwärmen dürfte eine sehr wahrscheinliche Deutung die weiter unten gegebene (siehe Kapitel über Oxydation des Hydrosulfits) sein. Wenn man die ganzen Abhandlungen Schönbeins aus den Jahren 1852, 1853 und 1858 über das Verhalten der neuen Oxydationsstufe des Schwefels überblickt, so

[1]) Ber. **27**, 2721 (1894).

wird man Schär recht geben, wenn er sagt, daß der große Baseler Chemiker „eine so große Zahl von Einzelbeobachtungen über verschiedene Eigenschaften, über relative Stabilität und Veränderlichkeit der unter(hydro)schwefligen Säure bekanntgegeben hat, daß zu einem einigermaßen klaren Bilde über die Natur des neuen Körpers im wesentlichen nur mehr die Feststellung seiner Zusammensetzung notwendig schien". Die Angaben Schönbeins wurden von Kuhlmann[1]) bestätigt, während Risler-Beunat[2]) die Reduktionswirkungen auf Pentathionsäure zurückzuführen suchte. Die weitere Geschichte der anorganischen Chemie des Hydrosulfits, deren erste Periode bis zur Feststellung der Molekularformel des Salzes (1881) reicht, ist gekennzeichnet durch die Namen Paul Schützenberger und August Bernthsen, die zum Unterschiede von Schönbein die quantitative Seite des fraglichen Problems in Angriff nahmen und zur Lösung brachten.

Paul Schützenberger[3]) gelang es im Jahre 1869, das Natriumhydrosulfit in fester, wenn auch in offenbar sehr unreiner Form zu isolieren. Nach kurzer Erwähnung der Beobachtungen Schönbeins bemerkt Schützenberger in seiner ersten Abhandlung in den Compt. rend. mit Bezug auf die Reduktion der schwefligen Säure durch Zink, erstens, daß Thiosulfat sich in der Lösung erst sekundär, beim Verschwinden der reduzierenden Wirkung der unbekannten Säure des Schwefels bildet, zweitens daß letztere Kupfersulfat zu metallischem Kupfer reduziert, daß drittens Silber- und Quecksilbersalze zn metallischem Silber und Quecksilber reduziert werden, daß viertens, mit Kaliumpermanganat gemessen, die reduzierende Wirkung der Lösung nach der Einwirkung des Zinks auf das $1^1/_2$fache steigt, daß man fünftens Zink durch Eisen, Mangan und Magnesium ersetzen könne, und daß sich endlich sechstens bei der Auflösung des Zinks kein Wasserstoff entwickelt. Der große Fortschritt, der durch Schützenberger herbeigeführt wurde, besteht nun, wie erwähnt, darin, daß er zeigte, wie man das Hydrosulfit, wenn auch in unreiner Form, isolieren kann. Er läßt auf eine konzentrierte Natriumbisulfitlösung (Konzentration nicht angegeben) unter sorgfältigem Luftausschluß reichlich Zinkschnitzel unter Kühlung einwirken. Nach einer halben Stunde, teilt er mit, sei die Reaktion beendigt, und es kristallisiere eine reichliche

[1]) Compt. rend. **41**, 538 (1855).

[2]) Compt. rend. **69**, 169 (1869).

[3]) Compt. rend. **69**, 196—201 (1869); Bull. Soc. Chim. (2) **12**, 121 (1869); Ann. chim. phys. [4] **20**, 351 (1870).

Menge eines Doppelsalzes von Zink- und Natriumsulfit aus. Etwa $^1/_2$ Liter der so erhaltenen Reaktionsflüssigkeit wird in ca. 2 Liter konzentrierten Alkohol gegossen und das Gefäß, in dem die Isolation vorgenommen wird, luftdicht verschlossen.

Schützenberger beschreibt dann weiter seine Beobachtungen in folgender Weise: „Il se forme de suite un premier dépôt cristallin adhérent aux parois, en grande partie formé de sulfite double de zinc et de sodium, mélangé à une certaine proportion du produit actif, dont la majeure partie reste en solution alcoolique. . . . Le liquide alcoolique clair, décanté dans un flacon qu'il doit remplir complètement, et bien bouché, est abandonné à lui-même dans un endroit frais. Au bout de quelques heures ou même plus tôt (selon la concentration du bisulfite employé), il se prend presqu'en masse cristalline composée d'un feutrage de fines aiguilles incolores." Diese aus dem Alkohol auskristallisierenden feinen Nadeln sind, wie wir jetzt wissen, Natriumhydrosulfithydrat, das durch andere Schwefelsauerstoffsalze verunreinigt ist. Schützenberger versuchte die Kristalle durch Abpressen auf Leinwand und Trocknen im Vakuum haltbar zu machen. Dies gelang ihm aber nur in sehr geringem Maße. Das im Vakuum getrocknete weiße Salz war sehr leicht löslich in Wasser, ging bei der Oxydation an Luft in Natriumbisulfit über, seine Lösung zeigte alle die bekannten starken Reduktionswirkungen, die bereits Schönbein an dieser eigentümlichen Oxydationsstufe des Schwefels beschrieben hatte. Schützenberger analysierte die festen, getrockneten Kristalle und gab der Verbindung, ohne aber Belege für seine Analyse zu veröffentlichen, die Molekularformel $NaHSO_2$. Da das trockene Salz bei der Erwärmung Wasser austreten ließ, schloß Schützenberger, daß Wasserstoff in dem Salzmolekül selbst vorhanden sein müsse. Heute wissen wir, daß dieser Wasserstoff bloß aus dem Kristallwasser des Hydrosulfithydrats $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$ stammt. Wegen seines vermeintlichen Konstitutionswasserstoffgehaltes gab Schützenberger der von ihm neu dargestellten Verbindung den Namen Hydrosulfit, der denn auch bis heute, obwohl durch Bernthsen die Molekularformel $Na_2S_2O_4$ und somit das Fehlen eines Wasserstoffgehaltes erwiesen wurde, beibehalten ist. Eine Zeitlang wurde durch Roscoe-Schorlemmer[1]), R. v. Wagner[2]) und August Bernthsen für das Hydrosulfit der Name Unterschwefligsaures Natrium eingeführt, der aber heute für das Natriumthiosulfat

[1]) Roscoe und Schorlemmer, Lehrbuch der Chemie. Fr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1877—1879.

[2]) Polytechn. Journ. (Dingler) **225**, 383 (1877).

reserviert ist. Man ist heute ganz allgemein auf den Namen Hydrosulfit, der, wie gezeigt, durch einen historischen Irrtum entstanden ist, zurückgekommen.

Die Oxydation des Hydrosulfits durch Sauerstoff formuliert Schützenberger nach der Gleichung:

$$NaHSO_2 + O = NaHSO_3,$$

die von Bernthsen als unrichtig erwiesen wurde. Die Einwirkung von Zink auf freie schweflige Säure formulierte Schützenberger nach den beiden Gleichungen:

$$Zn + H_2SO_3 = ZnSO_3 + H_2$$
$$SO_2 + H_2 = H_2SO_2.$$

Die Einwirkung von Zink auf Natriumbisulfit sollte nach Schützenberger gemäß der Gleichung:

$$3\,NaHSO_3 + Zn = Na_2SO_3 + ZnSO_3 + NaHSO_2 + H_2O$$

vor sich gehen. Zur Aufstellung dieser Reaktionsgleichung bewog ihn der Umstand, daß das Reduktionsvermögen einer Bisulfitlösung nach Messung mit einer Kaliumpermanganatlösung um ein Drittel seines ursprünglichen Wertes wuchs, wenn die Bisulfitlösung mit Zink behandelt worden war. In der Tat brauchen die 3 Bisulfitmoleküle vor der Reaktion bei ihrer Oxydation zu Bisulfat 3 Atome Sauerstoff, während die auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung stehenden Stoffe 4 Moleküle Sauerstoff zu ihrer Oxydation zur Sulfatstufe benötigen. Das Reduktionsvermögen ist also von 3 auf 4 gewachsen. Es wurde indes auch die Unrichtigkeit dieses experimentellen Befundes und somit dieser Reaktionsgleichung von Bernthsen nachgewiesen. Schützenberger weist in seiner erwähnten Abhandlung auch darauf hin, daß man statt Zink Eisen, Mangan und Magnesium verwenden könne, sowie auch darauf, daß auch durch Elektrolyse von schwefliger Säure oder Bisulfit Hydrosulfit erzeugt werden könne.

Das wesentliche Verdienst Schützenbergers besteht nun darin, daß er, wenn er auch falsche Reaktionsgleichungen und eine falsche Molekularformel für das Hydrosulfit aufstellte, es, wenn auch in unreiner Form, zu isolieren lehrte, sowie besonders auch darin, daß er bald nach der gelungenen Isolation die Hydrosulfitlösungen in der quantitativen Analyse [1]), sowie in der Färberei und Druckerei [2]) prak-

[1]) Bull. Soc. Chim. (2) **20**, 145—159 (1873).

[2]) Schützenberger und de Lalande, Bull. Soc. Chim. (2) **20**, 7 bis 11 (1873).

tisch zur Verwendung brachte (siehe Abschnitt: Verwendung des Hydrosulfits in der anorganischen Analyse, resp. Abschnitt: Technische Chemie des Hydrosulfits).

Die Molekularformel des Hydrosulfits wurde im Jahre 1881 von A. Bernthsen[1]) durch exakte quantitative Untersuchungen über die Reduktion des Bisulfits und der schwefligen Säure durch Zink festgestellt. Die von Bernthsen gefundenen Resultate sind bereits im wesentlichen in Teil I, Abschnitt: Molekularformel, S. 27 mitgeteilt. Bernthsen konnte zu seinen exakten Resultaten nur deshalb gelangen, weil er seinen Untersuchungen eine zuverlässige analytische Methode, nämlich die Bestimmung des Hydrosulfits mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung zugrunde legte. Diese ausgearbeitete Methode ist in einer Abhandlung der Berichte[2]) publiziert und ebenfalls bereits in Teil I, S. 6 besprochen worden. Die dieser analytischen Methode zugrunde liegende Reaktion, deren Ende durch Entfärbung der blauen Lösung beurteilt wird, geht nach den Gleichungen:

$$2\,CuSO_4 + Na_2S_2O_4 + H_2O = Cu_2SO_4 + Na_2S_2O_5 + H_2SO_4$$
$$Na_2S_2O_5 + H_2SO_4 + H_2O + 4\,NH_3 = Na_2SO_3 + (NH_4)_2SO_3 + (NH_4)_2SO_4$$

vor sich; das Hydrosulfit wird nur zu Sulfit oxydiert. Verunreinigungen, wie Sulfat, Sulfit, Thiosulfat, stören die Reaktion nicht. Diese analytische Methode zur Hydrosulfitbestimmung ist zwar bereits von Schützenberger[3]) angegeben worden, sie beruhte aber auf der falschen Formel und gab somit prinzipiell falsche Zahlen; ferner wurde sie aber von Bernthsen insofern wesentlich verbessert, als der Farbenumschlag durch Zusatz von etwas Indigo beträchtlich verschärft wurde. Schützenberger hatte leider seinen Versuchen nicht die Kupfersulfatmethode, sondern die Kaliumpermanganatmethode zugrunde gelegt. Diese Methode führt aber sowohl bei der Bestimmung der schwefligen Säure als auch bei der des Hydrosulfits zu erheblichen Irrtümern. Die Oxydation der schwefligen Säure durch Kaliumpermanganat führt nämlich nicht quantitativ zur Schwefelsäure, sondern ein Teil der schwefligen Säure wird nur bis zur Unterschwefelsäure oxydiert, wie dies von Péan de St. Gilles[4]), Guignet[5]) und Fordos und Gélis[6])

[1]) Ber. **14**, 438 (1881); Ann. **208**, 142—181 (1881).

[2]) Ber. **13**, 2277—2283 (1880).

[3]) Schützenberger und Gérardin, Compt. rend. **75**, 879 (1872); Schützenberger, Bull. Soc. Chim. (2) **19**, 153 (1873).

[4]) Ann. chim. phys. (3) **55**, 374 (1859).

[5]) Journ. pharm. (3) **36**, 122.

[6]) Journ. pharm. (3) **36**, 113.

beobachtet wurde. Man findet also bei der Titration mit Permanganat zu kleine Werte für die schweflige Säure. In analoger Weise ist auch die Oxydation des Hydrosulfits durch Permanganat nicht wohl definiert und außerdem wirkt das Permanganat auch oxydierend auf die Verunreinigungen des Hydrosulfits ein. Bernthsen stellte nun die Molekularformel des Hydrosulfits nicht durch Analyse des festen Salzes fest — es fehlte damals an einer Methode zur Isolation des reinen Salzes —, sondern dadurch, daß er eine Lösung, welche außer Hydrosulfit keine andere Oxydationsstufe des Schwefels enthielt, quantitativ untersuchte. Die mit Zink behandelte Bisulfitlösung wurde von ihm, wie bereits in Teil I, S. 20 ausführlich auseinandergesetzt, zur Entfernung des Sulfats und Sulfits mit Baryumchlorid versetzt und filtriert. In der Lösung bleiben an positiven Radikalen nur Natrium, Baryum und Zink, an negativen Radikalen das Anion der Salzsäure, der Thioschwefelsäure und der hydroschwefligen Säure übrig. Von der Thioschwefelsäure sind nur sehr geringe Mengen vorhanden. Durch Oxydation mit Jod wurde das Hydrosulfit von Bernthsen in Sulfat übergeführt und dabei sowohl die gebildete Menge Sulfat als auch die verbrauchte Menge Jod bestimmt. Es zeigte sich, daß 1 Atom Schwefel 3 Atome Jod verbraucht. Die Oxydationsstufe des Schwefels ist daher S_2O_3. Auch die Oxydation des Hydrosulfits mit ammoniakalischem Kupfersulfat führt zu der Formel S_2O_3, da 2 Atome Schwefel des Hydrosulfits 2 Moleküle Kupfersulfat zur Oxydation brauchen. Da ferner festgestellt wurde, daß auf 1 Atom Natrium 1 Atom Schwefel in der Lösung kommt, so ergab sich als einfachste Formel die Formel $NaSO_2$, die von Bernthsen in Analogie zu den übrigen Schwefelsauerstoffsäuren zu der Formel $Na_2S_2O_4$ verdoppelt wurde. Bernthsen formulierte die der Bildungsreaktion des Hydrosulfits zugrunde liegende Gleichung folgendermaßen:

$$4\,NaHSO_3 + Zn = ZnSO_3 + Na_2SO_3 + Na_2S_2O_4 + 2\,H_2O.$$

Bernthsen stellte, wie bereits erwähnt, die Molekularformel des Hydrosulfits deshalb durch Analyse einer Lösung des Salzes klar, weil er eine direkte Analyse des festen Produktes nicht vornehmen konnte, da ihm die Reindarstellung dieses so zersetzlichen und oxydablen Präparates nach den Angaben Schützenbergers, die er zum Teil als unrichtig erwies, nicht gelang. Er konnte nämlich durch Behandlung verschieden konzentrierter Bisulfitlösungen mit Zink und durch ihre Ausfällung mit Alkohol zeigen, daß das alkoholgefällte Präparat nur zum kleineren Teil aus Natriumhydrosulfit besteht, zum größeren

Teile aber aus Verunreinigungen gebildet wird [1]). Bernthsen behandelte z. B. 200 ccm einer Natriumbisulfitlösung, die im Liter 269,6 g Bisulfit enthielt, unter Kühlung mit Zinkstaub und versetzte sie dann mit 150 ccm gewöhnlichen Alkohols, wobei noch kein festes Salz ausfällt, sondern nur eine alkoholische Lösung resultiert. In der Lösung lag dann der Schwefel in folgenden Formen, in Prozenten des Gesamtschwefels gerechnet, vor:

	Schwefel in Form von			
	H_2SO_4	H_2SO_3	$H_2S_2O_4$	$H_2S_2O_3$
S . . .	27,5	34,5	32,0	6,0.

Durch weiteren Alkoholzusatz fiel ein Salz aus, welches getrocknet den Schwefel in folgenden Formen enthielt:

	H_2SO_4	$H_2S_2O_4$
S . . .	37,7	27,8.

Bei einem ähnlichen Versuch ergab die Analyse der gefällten Substanz bezüglich des Schwefels:

SO_4H_2	SO_3H_2	$S_2O_4H_2$	$S_2O_3H_2$
27,3	11,9	35,6	25,2.

Der Natriumgehalt des Salzes betrug 17,35 %, der an Zink 16,37 %, der an Totalschwefel 29,44 %.

Bernthsen behandelte weiter 700 ccm einer Bisulfitlösung von 10° Beaumé (7,3 % $NaHSO_3$) mit Zink, setzte dann 1500 ccm absoluten Alkohol zu, wobei eine reichliche Fällung eintrat, filtrierte, setzte zum Filtrat weitere 650 ccm Alkohol, wobei 20 g eines festen Salzes ausfielen. Dieses enthielt 34,7 % Totalschwefel, davon aber nur 11,6 % als Hydrosulfitschwefel, weiter waren noch 10,8 % Zink vorhanden. Bei einem weiteren Versuche wurden zu 600 ccm der Bisulfitlösung von 10° Beaumé, die mit Zink reduziert worden war, 1500 ccm absoluter Alkohol gesetzt, wobei sich ein weißer, kristallinischer Absatz bildete, von dem abgegossen wurde. Bei einer Temperatur von 1° C. setzte sich nach einiger Zeit ein weißes, strahliges Salz an den Wänden ab, dessen Analyse folgende Zahlen ergab:

	Totalschwefel	Hydrosulfitschwefel
Feuchtes Salz . . .	22,7 %	5,8 %
Trockenes „ . . .	—	9,2 %.

Das Hydrosulfitpräparat war also nur 25,4 %ig. Auch war noch ein Zinkgehalt von ca. 10 % vorhanden.

[1]) Ueber die analytische Methode siehe Teil I, S. 15.

Die Alkoholfällung ergibt also bei variablen Konzentrationen der Bisulfitlösung kein reines Salz, da stets Schwefligsäureanion und Zink ausgefällt werden. Ein Teil des Hydrosulfitgehaltes verschwand auch bei den Operationen, da die Methodik Bernthsens damals noch nicht so weit gediehen war, als daß eine Entwässerung und Trocknung des außerordentlich leicht zersetzlichen Hydrats durchgeführt werden konnte. Schützenberger hatte also bei seinen Versuchen kein reines Hydrosulfit in Händen.

Auf die in den Berichten[1]) auszugsweise, vor der Publikation in den Annalen[2]) veröffentlichten Beobachtungen Bernthsens entgegnete Schützenberger in den Comptes rendus[3]), womit eine Kontroverse zwischen Schützenberger und Bernthsen eingeleitet wurde. Schützenberger hielt in seiner eben erwähnten Abhandlung an seiner früheren falschen Formel fest mit der folgenden Begründung:

1. Das möglichst gereinigte, nach seiner Angabe gewonnene, feste Natriumhydrosulfit enthalte Wasserstoff.

2. Das Hydrosulfit bilde sich aus dem $NaHSO_3$ durch naszierenden Wasserstoff,

3. es werde unter Sauerstoffabsorption wieder zu Bisulfit,

4. eine Lösung von Bisulfit, deren Reduktionsfähigkeit gleich 3 sei, erlange durch Behandlung mit Zinkschnitzeln die Reduktionsfähigkeit gleich 4,

5. analog werde die reduzierende Kraft einer Lösung von Schwefeldioxyd durch Zink um die Hälfte erhöht.

Dazu bemerkt Bernthsen in seiner ausführlichen Abhandlung[4]), daß man den Wasserstoffgehalt des Natriumhydrosulfits nicht durch Analyse des alkoholgefällten Salzes entscheiden könne, da dasselbe unrein sei. Zu 2 und 3 ist zu bemerken, daß beide Argumente sowohl für die Formel $Na_2S_2O_4$ als auch für die Formel $NaHSO_2$ zutreffen. Die Widerlegung des 4. Punktes erfolgt in zwei gleich zu besprechenden Abhandlungen Bernthsens[5]). Die auf 5 bezügliche Einwirkung von Zink auf freie schweflige Säure spricht nicht gegen die Formel $Na_2S_2O_4$, was bei dem Abschnitt Zinkhydrosulfit eingehend besprochen ist. Auf eine nochmalige Entgegnung Schützen-

[1]) Ber. **14**, 438 (1881).
[2]) Ann. **208**, 173 (1881).
[3]) Compt. rend. **92**, 875 (1881).
[4]) Ann. **208**, 173 (1881); Compt. rend. **93**, 74 (1881).
[5]) Ann. **211**, 285—305 (1882); Compt. rend. **93**, 412 (1881).

bergers[1]), in welcher dieser sagte, daß Bernthsen das gerade für seine Formel ($NaHSO_2$) am meisten entscheidende Argument, ohne es ernstlich zu disputieren, übergehe, d. i. nämlich die Steigerung des Reduktionsvermögens des Bisulfits von 3 auf 4 nach der Behandlung mit Zink, antwortet nun Bernthsen in den zwei in der letzten Anmerkung der vorigen Seite zitierten Abhandlungen. Er faßt das Resultat seiner in den zwei Abhandlungen niedergelegten experimentellen Untersuchung folgendermaßen zusammen:

1. Wäre die Angabe Schützenbergers bezüglich der Steigerung des Reduktionsvermögens im Verhältnis von 3 zu 4 richtig, so stände sie ebensowohl mit Bernthsens als mit Schützenbergers Formel im Einklang.

2. Es ist aber ein Irrtum Schützenbergers, daß das Verhältnis 3 zu 4 nach 15 bis 20 Minuten oder ½ Stunde, nach welcher Schützenberger mit seiner ungenauen Kaliumpermanganattitrationsmethode analysiert, „nettement et toujours" erreicht und die Reaktion alsdann beendigt sei. Im Gegenteil geht die Reaktion nicht nur stunden-, sondern tagelang sowohl in verdünnten als in konzentrierten Bisulfitlösungen fort. Schließlich sind 55 bis 60 % des Gesamtschwefels in Hydrosulfitschwefel übergeführt, während das Verhältnis von 3 zu 4 66⅔ % erfordern würde.

3. Schützenberger könne allein durch Titration der mit Zink behandelten Bisulfitlösung mit Permanganat überhaupt nicht eine Reaktionsgleichung aufstellen, da man dazu die Natur, die Molekularformeln und die Mengen aller Reaktionsteilnehmer feststellen müsse, und da insbesondere bei dieser Reaktion ein festes Salz sich aus der Lösung ausscheide, über dessen Zusammensetzung nichts Genaueres von Schützenberger erwähnt wurde. Dieses Salz ist nach Ermittelungen Bernthsens ein basisches Zinknatriumsulfit von mit den Versuchsumständen wechselnder Zusammensetzung. In diesem letzteren Punkte hat aber Bernthsen, wie sich später herausstellte, Schützenberger vielleicht insofern unrecht getan, als man bei Anwendung genügend verdünnter Bisulfitlaugen das Ausfallen eines festen Bodenkörpers verhindern kann.

Demnach hält Bernthsen

4. die von ihm gegebene Gleichung:

$$Zn + 4\,NaHSO_3 = Na_2SO_3 + ZnSO_3 + Na_2S_2O_4 + 2\,H_2O$$

als Ausdruck der ersten Phase der Einwirkung des Zinks auf Bisulfit

[1]) Compt. rend. **93**, 151 (1881).

aufrecht, während die zweite Phase der Reaktion in weiter unten zu besprechender Weise die Entstehung des basischen Zinknatriumsulfits veranlaßt.

Zu Punkt 1, d. i. der Verträglichkeit beider Hydrosulfitformeln mit der angeblichen Erhöhung der Reduktionsfähigkeit des Bisulfits durch Zink von 3 auf 4, stellt Bernthsen folgende Betrachtungen an:

Es liege eine Lösung vor, welche s Atome Schwefel, teils als Sulfit, teils als Hydrosulfit, enthalte. Die Menge des als Hydrosulfit vorhandenen Schwefels werde durch Titration mit ammoniakalischem Kupfersulfat nach der von Bernthsen ausgebildeten Methode bestimmt. Sie ergebe sich unter Zugrundelegung der Formel $Na_2S_2O_4$ zu x Atomen; nach der Formel $NaHSO_2$ würde sie sich dann zu $\frac{x}{2}$ ergeben. Denn es gilt:

$$S_2O_3 + 2\,CuO = Cu_2O + 2\,SO_2$$
$$SO + 2\,CuO = Cu_2O + SO_2.$$

Im ersten Fall erfordern die x Atome Hydrosulfitschwefel $^3/_2$ x Atome Sauerstoff (aus Kaliumpermanganat oder mittels Jod) zur Bildung von H_2SO_4, im letzteren je 2, also $2 \cdot {}^1/_2\ x = x$ Atome Sauerstoff. Die restierende Zahl für die als Sulfit vorhandenen Schwefelatome, d. i. $s - x$ resp. $s - \frac{x}{2}$, erfordert die gleiche Menge von Sauerstoffatomen, also auch $s - x$, resp. $s - \frac{x}{2}$, zur Bildung der Schwefelsäure. Die im ganzen zur Oxydation nötige Sauerstoffmenge beträgt nach der Formel $Na_2S_2O_4$:

$$\frac{3}{2}\,x + (s - x)$$

nach der Formel $NaHSO_2$:

$$x + \left(s - \frac{x}{2}\right).$$

Beide Ausdrücke sind aber gleich: $s + \frac{x}{2}$; folglich kann man aus der Zunahme des Reduktionsvermögens weder auf die eine noch auf die andere Formel schließen.

Betreffs Punkt 2 weist Bernthsen, wie bereits erwähnt, nach, daß die Einwirkung von Zink auf Bisulfit bei allen Konzentrationen der Lösung eine beträchtliche Zeit dauere. Durch Titration der mit Zink behandelten Lösung mit ammoniakalischem Kupfersulfat bestimmt Bernthsen von Zeit zu Zeit, wieviel Prozent des gesamten Schwefels der schwefligen Säure in Hydrosulfitschwefel übergeführt sind. Das

Verhältnis der Reduktionsvermögen 3 : 4 würde $66^2/_3$ %, das von 4 : 5, wie es der Bernthsenschen Reaktionsgleichung:

$$Zn + 4NaHSO_3 = ZnSO_3 + Na_2SO_3 + Na_2S_2O_4 + 2H_2O$$

entspricht, 50 % als in Hydrosulfit übergeführten Schwefel verlangen. Die Versuchsresultate Bernthsens sind in Tabelle 1, S. 15 niedergelegt, deren Versuche nach steigendem Bisulfitgehalt geordnet sind.

Aus den in Tabelle 1 niedergelegten Versuchen zieht Bernthsen folgende Schlüsse:

Je verdünnter die Lösung ist, um so langsamer geht die Reaktion vor sich; bei der Verdünnung, die man anwenden muß, wenn man während der ersten halben Stunde die Bildung des kristallinischen Absatzes vermeiden will (ca. 0,5 g Bisulfit in 100 ccm Lösung), ist die Reaktion selbst nach 24 Stunden noch lange nicht beendigt, so daß das Maximum der Einwirkung erst nach mehreren Tagen erreicht wird. Zu der Zeit, nach welcher Schützenberger analysiert, sind bei der erforderlichen Verdünnung weniger als 40 % Schwefel in Hydrosulfitschwefel übergeführt, während die Prozentzahl später bis auf ca. 55 % steigt. In den konzentrierten Lösungen wird die Prozentzahl 50 nach wenigen Stunden erreicht, aber auch hier findet die Reaktion erst nach mindestens eintägigem Stehen ihren Abschluß. Erhöhung der Temperatur (Sommertemperatur bei den Versuchen 2 und 5) beschleunigt die Reaktion.

Im Durchschnitt werden etwa 55 bis 60 % des Totalschwefels in Hydrosulfitschwefel übergeführt. Das Verhältnis 3 zu 4 ($66^2/_3$ %) ist also bei keinem Versuch erreicht, das von 4 zu 5 (50 %) stets überschritten worden. Die falschen Versuchsresultate Schützenbergers erklären sich aus der von ihm verwendeten unrichtigen Kaliumpermanganatmethode.

Betreffend Punkt 3 hat Bernthsen die Zusammensetzung des bei der Einwirkung von Zink auf nur einigermaßen konzentrierte Bisulfitlösungen sich bildenden kristallinischen Absatzes ermittelt. Wie bereits in Teil I, S. 21 mitgeteilt, ergab sich für die Zusammensetzung dieses Absatzes, wenn 80 ccm einer Lösung von 170,47 g Bisulfit im Liter 24 Stunden lang mit Zink in Berührung waren:

S	Na	O
1,195	0,574	1,931 g,

oder auf S = 96 berechnet

96	46,08	155,1,

wobei Schwefel nur in Sulfatform vorliegt.

Tabelle 1.

	Angewandte Konzentration	Vom Totalschwefel umgewandelt in Hydrosulfitschwefel (Prozente nach Stunden):																				
	In 100 ccm sind enthalten $NaHSO_3$ in g	$^2/_3$ h	$^3/_4$	$^5/_2$	2	$2^1/_2$	$3^1/_6$	5	$5^1/_2$	16	18	22	24	27	28	42	46	71	74	120	192	265 h
1	0,5852	-	—	—	—	—	—	--	—	—	—	—	—			—	45,9*	—	49,9	—	—	**54,2**
2	0,5852 (Sommerversuch)	30,3	32.1	39.1	-		--	-	—	**57,7**	-	--	—	—	—	—	—	—	—	-	-	—
3	0,5852 (mit Zinkstaub)	37,6	—	—	—	—	43,3*	—	-	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			—
4	2,3408		—	—	—				-				—	—	45,3*		—	—	53,4	55,9	**57,3**	55,5
5	2,3408 (Sommerversuch)	-	39,2	45,5*	-	—		—	50,9			**55,3**			-		—		-			—
6	3,40		—	-	45,9*				-	—	—	—		—	—	—	—	-		—		
7	3,4094	—	-	-	—	-	-	—	-	—	44,1*	45,0		45,6		46,1	—	52,5	-	-	—	**53,7**
8	10,90		—	-	52,1*	—	—	—	-	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9	10,90	—	-	-	—	-	-	-			**58,3**	—	—	-	-	—	-	-	-	-	-	-
10	17,047	45,4*	—			49,8	—	51,5	—	—	—	—	52,8	53,1	—	(50,9)	—			-	-	-
11	26,97		57* bis 60	59 bis 60							—	—	—			—	—	—				—

* Zu diesem Zeitpunkt ist bereits Trübung eingetreten und kristallinischer Absatz gebildet.

Geht man von Sauerstoff gleich 160 statt 155,1 aus, so erhält man für den Bodenkörper die Zusammensetzung:

$$3\,ZnO,\ 2\,SO_2 + Na_2SO_3;$$

geht man von Sauerstoff gleich 154 aus, so erhält man:

$$5\,ZnO,\ 4\,SO_2 + 2\,Na_2SO_3.$$

Das in der Lösung befindliche Zinksulfit erleidet also, da es aus einer schwachen Base und einer schwachen Säure besteht, starke Hydrolyse, und es fällt ein schwer lösliches, basisches Zinknatriumsulfit aus. Infolgedessen tritt wieder etwas freie schweflige Säure in der Lösung auf, auf welche neuerdings Zink einwirken kann, so daß mehr als 50 % des Gesamtschwefels in Hydrosulfitschwefel übergeführt wird, was nach der Reaktionsgleichung:

$$Zn + 4\,NaHSO_3 = Na_2SO_3 + ZnSO_3 + Na_2S_2O_4 + 2\,H_2O,$$

die nur 50 % fordert, nicht zu erklären wäre. Das ausfallende basische Zinknatriumsulfit erleidet übrigens durch Waschen mit Wasser sehr leicht eine Zersetzung. Sowohl die Zusammensetzung des Bodenkörpers als auch seine absolute Menge variiert stark mit der Verdünnung. Aus 100 ccm Lösung (17,047 g Bisulfit in 100 ccm) erhielt Bernthsen 3,912 g Bodenkörper; aus derselben Menge Lösung bei fünffacher Verdünnung nur 1,91 g Bodenkörper (bei je ca. 1½ bis 2 Tagen Einwirkung).

Betreffs Punkt 4 hält also Bernthsen für die erste Phase der Reaktion die Gleichung:

$$Zn + 4\,NaHSO_3 = Na_2SO_3 + ZnSO_3 + Na_2S_2O_4 + 2\,H_2O$$

aufrecht, während er die in der zweiten Phase sich abspielende Hydrolyse des Zinksulfits noch durch folgenden Versuch stützt. Eine sorgsam dargestellte Lösung neutralen Natriumsulfits wurde mit einer Zinksulfatlösung im Verhältnis von 2 : 1 Molekül vermischt, wodurch ein weißer Niederschlag entstand. Nach 24stündigem Stehen mit Zink waren alsdann in der Lösung beträchtliche Mengen Hydrosulfit entstanden, und zwar durch Einwirkung des Zinks auf die durch Hydrolyse gebildete schweflige Säure. Auf neutrales Natriumsulfit ist bekanntlich Zink ohne Wirkung. Auch bei noch konzentrierteren Lösungen von Bisulfit, als Bernthsen angewendet hat (mehr als 27 %), ist die Reaktionsgleichung von Bernthsen, da keine neuen Gesichtspunkte auftreten, anwendbar.

Endlich zeigte Bernthsen in seinen beiden Abhandlungen aus den Annalen noch in entscheidender Weise, daß alle bis dahin vom

Hydrosulfit bekannten Reaktionen auf die Formel $Na_2S_2O_4$, dagegen nicht auf die Formel Schützenbergers $NaHSO_2$ stimmen.

Die zweite Periode in der Geschichte der anorganischen Chemie des Hydrosulfits ist gekennzeichnet durch die außerordentlich folgenreiche Entdeckung der Aussalzbarkeit wäßriger Hydrosulfitlösungen mit Kochsalz durch Bazlen (1900), an die sich die Ausarbeitung zahlreicher technischer Methoden zur Entwässerung und Trocknung des ausgesalzenen Hydrats, sowie die Entwicklung einer Hydrosulfitindustrie schloß. Ueber diese zweite Periode sind der nun folgende systematische Teil der anorganischen Chemie des Hydrosulfits und der Abschnitt „Technische Chemie" einzusehen.

Natriumhydrosulfit.

Der wichtigste Repräsentant der Hydrosulfite ist bekanntlich das Natriumhydrosulfit. Der größte Teil des bei diesem Salze Mitgeteilten ist für alle Hydrosulfite charakteristisch, da er sich auf das negative Radikal S_2O_4, bzw. Hydrosulfition ($\overline{S_2}\overline{O_4}$) bezieht.

Bezüglich der Molekularformel des Natriumhydrosulfits sowie seiner Konstitution verweise ich auf den ersten Teil der Monographie, S. 27—40.

Das Natriumhydrosulfit ist in fester Form als Hydrat $Na_2S_2O_4 . 2H_2O$ und als wasserfreies Salz $Na_2S_2O_4$ bekannt.

A. Hydrat: $Na_2S_2O_4 . 2H_2O$.

Darstellung und Entstehung des Natriumhydrosulfithydrats.

1. Die wichtigste Darstellungsmethode des Natriumhydrosulfithydrats ist bekanntlich die Reduktion des Natriumbisulfits mit Zink nach der Gleichung:

$$Zn + 4\,NaHSO_3 = ZnSO_3 + Na_2SO_3 + Na_2S_2O_4 + 2\,H_2O,$$

oder die Reduktion des Natriumbisulfits mit Zink bei Gegenwart von 1 Mol. freier schwefliger Säure auf 2 Mol. Bisulfit nach der Gleichung:

$$Zn + H_2SO_3 + 2\,NaHSO_3 = ZnSO_3 + Na_2S_2O_4 + 2\,H_2O.$$

Statt schwefliger Säure kann auch HCl und H_2SO_4 genommen werden. worüber Teil I, S. 22 einzusehen ist.

Statt Zink kann man auch andere genügend stark positive Metalle zur Reduktion des Natriumbisulfits verwenden, worüber Grandmougin[1]) einige Versuche angestellt hat.

[1]) Chem.-Ztg. **30**, 1103 (1906).

Natriumamalgam liefert bei der Einwirkung auf wäßrige Bisulfit- oder SO_2-Lösung Natriumhydrosulfit ohne Schwermetallgehalt, da das Quecksilber sich leicht abscheidet. Reines Natrium wirkt zwar auf die Sulfitlösung heftig ein, ohne daß aber Hydrosulfit entsteht.

Metallisches Calcium reduziert $NaHSO_3$ unter Bildungen von $Na_2S_2O_4$; ebendasselbe gilt vom Eisen, das aber, wie bereits im Teil I, S. 139 erwähnt, bald zu wirken aufhört und möglicherweise passiv wird. Nach Causse[1]) soll auch Kupfer unter Hydrosulfitbildung wirken; Kupfer dürfte aber infolge seiner Stellung in der Spannungsreihe und infolge des in Teil I, S. 138 mitgeteilten Hydrosulfitpotentials ohne jede wesentliche Wirkung sein.

Während des Reduktionsprozesses fallen im allgemeinen Bodenkörper aus den fünf Komponenten ZnO, $ZnSO_3$, ZnS_2O_4, Na_2SO_3, $Na_2S_2O_4$ in wechselnden Mengen und Mengenverhältnissen aus, wobei besonders hervorzuheben ist, daß $ZnSO_3$ und $Na_2S_2O_4$ ein in Wasser schwer lösliches Doppelsalz bilden können und unter Umständen alles Hydrosulfit in den Niederschlag geht. Siehe Teil I, S. 20 und diesen Teil, Abschnitt III.

Durch Behandlung der reduzierten Lösung mit Kalkmilch wird Zink und schweflige Säure aus ihr entfernt und das in den Bodenkörper gegangene Hydrosulfit durch Zersetzung des zinkhaltigen Bodenkörpers wieder in Lösung gebracht, dann wird vom Niederschlag abfiltriert und die Lösung mit Kochsalz ausgesalzen, wobei das Hydrat $Na_2S_2O_4 . 2H_2O$ ausfällt. Diese Darstellungsmethode ist bereits in ihren Grundzügen in Teil I, S. 19 besprochen worden und soll, da sie bis jetzt die einzige technisch durchgeführte Darstellungsmethode ist, in dem Abschnitt: Technische Chemie noch weiter erörtert werden[2]).

Das ausgesalzene Hydrat wird nach dem Filtrieren unter Luftabschluß von der anhängenden Mutterlauge durch Waschen mit erst wäßrigem, dann reinem Alkohol oder Azeton[3]) befreit und dann im Vakuum getrocknet.

Zur Darstellung des reinen Hydrats kann man natürlich auch den Weg Schützenbergers einschlagen, d. h. als Fällungsmittel aus der Lösung Alkohol verwenden. Doch muß man dabei den Fehler

---

[1]) Bull. Soc. Chim. **45**, 3 (1886).

[2]) Ueber eine geeignete Apparatur zur Durchführung der Operationen im kleinen, sowie über die Arbeitsweise siehe K. Jellinek, Z. f. anorg. Chem. **70**, 93—134 (1911); **71**, 96 (1911).

[3]) A. Bernthsen und M. Bazlen, Ber. **33**, 129 (1900). Siehe ebenda die Analyse des festen, so hergestellten Hydrats; auch Teil I, S. 30.

Schützenbergers vermeiden und nur reine Hydrosulfitlösungen ausfällen. Mit anderen Worten, man darf den Alkohol nicht zu der mit Zink behandelten Bisulfitlauge setzen, sondern muß sie durch Behandeln mit Kalk von Zink und schwefliger Säure befreien und erst dann mit Alkohol fällen.

Bazlen[1]) verfuhr in dieser Weise und setzte zu einer fast reinen Natriumhydrosulfitlösung Alkohol, bis eine reichliche Abscheidung stattfand. Von dieser, in der noch kleine Mengen Sulfit vorhanden sein konnten, wurde abfiltriert und das Filtrat (selbstverständlich unter Luftabschluß) bei 0° zur Kristallisation stehen gelassen. Nach einem Tage kristallisierten die charakteristischen, glänzenden Prismen, welche teilweise zu sternförmigen Gruppen vereinigt waren, an den Glaswänden und am Boden des Gefäßes aus. Ihre Analyse ergab auf $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$ stimmende Werte:

Ber. . . .	Na 21,90	S 30,47
Gef. . . .	Na 21,5	S 29,9.

Schützenberger hat wohl, abgesehen von einigen Verunreinigungen, dieses Hydrat in Händen gehabt.

2. Der zweite, auch technisch aussichtsreiche, aber noch nicht völlig ausgearbeitete Weg der Herstellung des Natriumhydrosulfithydrats ist die elektrolytische Reduktion des Natriumbisulfits nach der Reaktion:

$$2\,NaHSO_3 + 2\overset{+}{H} + 2\ominus \rightarrow Na_2S_2O_4 + 2\,H_2O.$$

Auf diesem Wege hat man bereits frühzeitig Lösungen des Hydrats gewonnen.

Wie bereits mitgeteilt, war schon Schönbein und Schützenberger die elektrolytische Entstehung von Hydrosulfit bekannt. Gueroult[2]) beschreibt diese ebenfalls. Villon[3]) verwendet bei der Elektrolyse eine Bisulfitlösung von 35 Bé. (1,32 spez. Gew.) im Kathodenraum, im Anodenraum $^1/_{10}$-n. H_2SO_4. Die Elektroden sind Platten aus Kohle oder vergoldetem Kupfer. Der Vollständigkeit wegen seien auch die Namen Halphen[4]), Andreoli[5]) und Urbain und Joué[6]) genannt, die die Herstellung von Hydrosulfit auf elektrolytischem Wege gleichfalls versuchten.

---

[1]) Ber. **38**, 1058 (1905).
[2]) Compt. rend. **85**, 225 (1877).
[3]) Lum. El. **38**, 231 (1890); **40**, 131 (1891).
[4]) Journ. pharm. chim. **29**, 371 (1894).
[5]) Gen. civ. 1895, 136.
[6]) L'Eclair. El. **13**, 192; Franz. Patente.

Der erste, der eine quantitative Untersuchung der Elektrolyse anstellte, war Ekker[1]), der aber, wie bereits in Teil I, S. 166 mitgeteilt, ohne Diaphragma arbeitete und daher (anodische Oxydation des Hydrosulfits) günstigstenfalls nur Gesamtausbeuten von 4,6 % der theoretischen, von einer Lösung von 5 % Bisulfit ausgehend, erhielt. Die erreichte Hydrosulfitkonzentration war etwa 0,2 %.

A. R. Frank[2]) verwendete ein Tondiaphragma. Einige typische Versuche (stets Wasserstoffatmosphäre) seien mitgeteilt. Bei Versuch 2 von Frank wurde der Kathodenraum durch vier Tonzellen gebildet, in deren jeder sich eine Platinkathode von 1 qdcm befand. Die vier Tonzellen befanden sich in einem gemeinsamen Bade von NaCl-Lauge als Anodenflüssigkeit, in die neun Kohlenstifte als Anoden tauchten. Die Bisulfitlauge zirkulierte durch eine geeignete Vorrichtung unter Luftabschluß durch die vier Zellen. Die Bisulfitlauge war verdünnt und enthielt nur 23,08 g SO_2 als $NaHSO_3$ und 15,83 g SO_2 als freie Säure. Angewandt wurden 1500 ccm Lauge. Titriert wurde mit ammoniakalischer $CuSO_4$-Lösung, von der 1 ccm 0,00192 g S_2O_3 entsprach. Die Verhältnisse zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2.

Zeit	Ampere	Volt	Entnommene Gesamtprobe	Analyse: Cu-Lösung entsprechend	Analyse: Sulfitlauge	Ampere-Std.-Verbrauch	Vorhandene Lauge	Gebildete S_2O_3 g	Stromausbeute %
11.05	1,05	2,55							
20	1,15	2,40	60 ccm	10 ccm Cu	= 24,4	0,55	1500 ccm	1,183	102
35	1,15	2,40							
50	1,15	2,40							
12.00	—	—	45 ccm	10 ccm Cu	= 15,5	0,58	1440 ccm	0,65	64,3
05	1,15	2,43							
20	1,15	2,43	35 ccm	10 ccm Cu	= 12,6	0,38	1395 ccm	0,40	50,3
35	1,15	2,37							
50	1,15	2,40	60 ccm	10 ccm Cu	= 9,0	0,86	1360 ccm	0,82	45,5
1.05	1,15	2,40							
20	1,20	2,45							
33	1,30	2,50	45 ccm	10 ccm Cu	= 8,8	0,60	1300 ccm	—	—
2.00	1,15	2,38	45 ccm	10 ccm Cu	= 9,8	0,53	1255 ccm	—	—
2.00	2,00	2,9							
2.30	1,95	3,15	35 ccm	10 ccm Cu	= 10,6	0,97	1210 ccm	—	—

[1]) Rec. trav. chim. **14**, 57—64 (1895).

[2]) Inaug.-Dissert., Berlin 1899; Z. f. Elektrochem. **10**, 450—452 (1904).

Man sieht, daß nach einiger Zeit die Stromausbeute auf 0 herabgeht und sich das Hydrosulfit infolge Anwesenheit der freien Säure zersetzt. Bei dem Versuch Nr. 3 von Frank, der sich auf konzentriertere Bisulfitlauge bezieht, wurde als Anodenflüssigkeit Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,120 und als Elektroden Bleianoden verwendet. Die Kathodenflüssigkeit enthielt im Liter 124,16 g SO_2 als $NaHSO_3$ und 46,10 g SO_2. Kathoden wie oben. Titriert wurde mit Ferrizyankalium nach Ekker, wobei 1 ccm der Lösung 10 mg $Na_2S_2O_4$ entsprach.

Es ergaben sich folgende Zahlen:

Tabelle 3.

Zeit	Ampere	Volt	Amperestunden	Theor. geb. $Na_2S_2O_4$ g	Entnommene Lauge ccm	Verbrauchte Lauge ccm	Ferrizyankalium ccm	Vorhandene Lauge	Vorhandene $Na_2S_2O_4$ g	Gebildete $Na_2S_2O_4$ g	Stromausbeute %	Ausbeute von der angew. SO_2 %
9.00	6,80	3,70										
9.15	6,50	3,80	3,32	10,82	34	15	6,9	1500	—	6,9	65,3	2
9.30	6,60	3,70										
9.40	7,25	3,45										
9.43	6,70	3,70										
9.50	6,50	3,78	3,35	10,92	30	7,33	4,1	1466	6,744	1,46	13,42	2,4
10.00	6,60	3,75										
10.10	6,50	3,75										
10.20	6,65	3,85										
10.30	6,50	3,90	3,30	10,76	34	7,18	0,8	1436	8,032	6,43	—	0,56
10.40	6,60	3,80										
10.50	6,60	3,78										
10.57	6,70	3,80										
11.07	6,60	3,85	3,32	10,82	37	7,0	1,1	1402	1,560	0,7	6,6	0,73
11.17	6,60	3,85										
11.27	6,60	3,85										

Man sieht, daß sich konzentriertere Bisulfitlaugen bei Gegenwart freier Säure wie verdünnte verhalten.

Endlich sei noch ein Versuch Nr. 8 mitgeteilt, bei dem die Bisulfitlauge nur wenig freie SO_2 enthielt (148,1 g SO_2 als $NaHSO_3$, 12,6 g freie SO_2 im Liter) und bei dem vier Platinbleche von 5×10 cm in einer großen Zelle als Kathodenraum sich befanden, während H_2SO_4 wieder Anodenflüssigkeit war. Angewendete Bisulfitmenge 1 Liter.

Tabelle 4.

Zeit —	Ampere —	Volt —	Amperestunden	Theor. geb. $Na_2S_2O_4$	Entnommene Lauge ccm	Entsprechend Lauge ccm	Ferrizyankalium ccm	Vorhandene Lauge —	Gebildete $Na_2S_2O_4$ g	Zersetzte $Na_2S_2O_4$ g	Stromausbeute %
2.25	1,05	2,15	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2.35	1,05	2,25	0,17	0,554	30	20	1,00	1000	0,50	—	**90,3**
2.45	1,05	2,25	0,17	0,554	28	20	2,10	970	0,533	—	**96,2**
2.55	1,05	2,30	0,17	0,554	28	20	3,20	942	0,518	—	**93,5**
3.05	1,02	2,30	0,17	0,554	19	20	4,00	914	0,365	—	**65,8**
3.15	1,05	2,45	0,17	0,554	18	20	5,20	895	0,536	—	**96,7**
3.25	1,07	2,45	0,18	0,587	16	20	6,20	877	0,438	—	**74,6**
3.35	1,07	2,45	0,18	0,587	16	20	7,20	861	0,381	—	**64,9**
3.45	1,10	2,48	0,18	0,587	19	20	8,00	845	0,338	—	**57,6**
3.55	1,10	2,35	0,183	0,596	19	20	8,80	826	0,360	—	**60,4**
4.05	1,05	2,40	0,18	0,587	21	20	8,0	807	—	0,342	—
4.15	1,15	2,50	0,185	0,600	19	20	7,6	786	—	0,158	—
4.25	1,10	3,65	0,180	0,596	18	20	2,2	767	—	0,154	—
4.44	1,10	4,55	0,183	0,596	20	20	4,8	749	—	0,968	—
4.49	3,80	3,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4.59	3,80	3,8	0,633	2,06	20	20	6,2	729	0,510	—	**25,2**
5.09	3,60	3,7	0,630	2,00	19	20	9,6	709	1,203	—	**60,1**
5.19	3,60	3,7	0,600	1,96	17	20	13,6	690	1,380	—	**70,4**
5.29	3,60	3,7	0,600	1,96	17	20	17,6	673	1,338	—	**68,3**
5.39	3,60	3,7	0,600	1,96	15	20	20,8	650	1,050	—	**53,6**
5.49	3,60	3,7	0,600	1,96	14	20	24,4	641	1,152	—	**58,8**

Man sieht, daß die Zersetzung bei Abwesenheit von schwefliger Säure geringer ist. Von 4.05 bis 4.45 wurde durch Verdünnen der Anodenflüssigkeit die Spannung gesteigert, wobei Zersetzung eintrat. Durch Steigerung der Stromstärke ließ sich bei diesen und anderen Versuchen die Ausbeute, wie man sieht, wieder heben. — Frank gelangte zu maximal 2%igen Hydrosulfitlaugen. Er hat als wesentliches Hindernis zur Erreichung guter Ausbeuten die Gegenwart freier Säure erkannt. — Frank teilt auch Versuche zur Elektrolyse von neutralem Na_2SO_3 mit, aus denen hervorgeht, daß sich in dieser Lauge kein Hydrosulfit bildet.

Elbs und Becker[1]) haben in analoger Weise Elektrolysen wie Frank angestellt, ohne zu besseren Resultaten zu gelangen. Ich

[1]) Z. f. Elektrochem. **10**, 361—364 (1904); K. Becker, Dissert., Gießen 1903.

führe folgenden typischen Versuch an, bei dem eine 80 qcm große Platinkathode verwendet wurde; ein Tondiaphragma trennte die beiden Elektrodenräume. Die verwendete Bisulfitlauge war 34- bis 35%ig, als Anodenflüssigkeit wurde Schwefelsäure verwendet. Zur Titration auf Hydrosulfit wurde ammoniakalische $CuSO_4$-Lösung verwendet (1 ccm = 0,00226 g $Na_2S_2O_4$):

Tabelle 5.

Zahl der eingeleiteten Amperestunden	Zahl der vorgelegten Kubikzentimeter der Cu-Lösung	Die zum Entfärben gebrauchten Kubikzentimeter der verdünnten elektrolysierten Lösung	In 100 ccm der elektrolysierten Lösung waren an $Na_2S_2O_4$ in g	In der ganzen in [ ] angegebenen Flüssigkeitsmenge waren an $Na_2S_2O_4$ in g	Es sollten enthalten sein g	Stromausbeute in %	Mittelwert der Parallelversuche in %
1	20	12,0	1,13	2,83 [250]	3,22	87,1	89,0
1	20	11,5	1,18	2,95 [250]		90,8	
2	20	6,8	1,99	4,98 [250]	6,44	76,9	75,2
2	20	7,1	1,91	4,78 [250]		73,5	
3	20	6,1	2,25	5,63 [250]	9,66	57,7	59,9
3	20	5,6	2,42	6,05 [250]		62,1	
5	20	5,1	2,71	6,77 [250]	16,10	41,6	39,8
5	20	5,4	2,51	6,28 [250]		38,6	
8	20	6,3	2,15	5,37 [250]	25,76	20,8	20,2
8	20	8,1	1,68	5,04 [250]		19,6	

Man sieht auch hier das Sinken der Ausbeute mit der Zeit; über 2,5%ige Lösungen kamen Elbs und Becker nicht hinaus. Daran änderte die Variation der Stromdichten von 0,6 bis 5 Amp. qdm., sowie die der Bisulfitkonzentration von 35 auf 28% und die Verwendung eines Aluminiumblechs als Kathode nichts.

Ueber die Umstände, die Frank und Elbs an der Erreichung höherer Konzentrationen hinderten, sowie ihre Behebung siehe die Resultate meiner Untersuchung[1]) Teil I, S. 176 ff.

Physikalische und chemische Eigenschaften des festen Hydrats.

Das Natriumhydrosulfithydrat bildet nach Bernthsen und Bazlen[2]) dünne glasglänzende Prismen, welche bis zu 1½ cm groß

[1]) K. Jellinek, Z. f. Elektrochem. **17**, 245—261 (1911).

[2]) Ber. **33**, 130 (1900).

von ihnen erhalten wurden. In feuchtem Zustand geht die Oxydation des Hydrats an der Luft heftig und unter starker Selbsterwärmung vor sich. Auch unter Luftabschluß tritt allmählich eine innere Zersetzung des feuchten Salzes ein unter Bildung von Thiosulfat (Bernthsen[1]) wohl nach der Gleichung:

$$2Na_2S_2O_4 = Na_2S_2O_3 + Na_2S_2O_5.$$

In trockenem Zustand dagegen ist das Salz an der Luft mehrere Tage lang ziemlich haltbar, in geschlossenen Gefäßen sogar monatelang. Beim Erhitzen gibt das Salz Wasser, SO_2 und S ab, während Na_2S und Na_2SO_4 zurückbleiben: bei beginnender Rotglut schmilzt das sich zersetzende Salz und brennt mit blauer Flamme.

Physikalische und chemische Eigenschaften der wäßrigen Lösung des Hydrats.

Ueber das System Natriumhydrosulfit-Wasser sind bereits in Teil I, S. 52 ff. die schematischen Gleichgewichtskurven (Gefrierkurve, Löslichkeitskurve) und die elektrischen Eigenschaften (Leitfähigkeit, Potential und Elektrolyse) S. 59 ff. mitgeteilt worden.

Zerfall des Hydrosulfits in wäßriger Lösung.

Die Zersetzung des Natriumhydrosulfits in wäßriger Lösung ist von Jul. Meyer untersucht worden in seiner Habilitationsschrift[2]): Studien über Schwefel und Selen und über einige Verbindungen dieser Elemente. Die Zersetzung des Hydrosulfits in neutraler, wäßriger Lösung geht bei verschiedenen Temperaturen verschieden rasch vor sich. Bei gewöhnlicher Temperatur verläuft sie sehr langsam, bei 50° geht sie mit ziemlicher Geschwindigkeit vor sich und bei der Siedetemperatur ist sie sehr rasch vollendet.

Jul. Meyer hat seine Versuchsergebnisse für drei verschiedene Temperaturen in der unten folgenden Tabelle niedergelegt. Er erhitzte eine größere Quantität einer Hydrosulfitlösung von bestimmtem Gehalt durch längere Zeit auf eine bestimmte Temperatur und nahm in den in der Tabelle verzeichneten Zeiten jedesmal 14,96 ccm Lösung unter sorgfältigem Luftausschluß aus der größeren Menge der Versuchslösung heraus und schüttelte sie in einer geeigneten Apparatur mit Luft, wobei quantitativ die Sauerstoffabsorption (Kubikzentimeter

[1]) Ann. **208**, 161 (1881).

[2]) Habilitationsschrift, Breslau 1903, S. 37; Z. f. anorg. Chem. **34**, 43 bis 61 (1903).

absorbierter Sauerstoff) bestimmt wurde. In den die Vorratslösung enthaltenden Kolben, welcher in einem Wasserbade von der angegebenen Temperatur hing, wurde zur Vermeidung des Sauerstoffzutritts kontinuierlich Wasserstoff geleitet.

Tabelle 6.

45°		60°		80°	
0 Min.	82,4	0 Min.	91,5	0 Min.	86.4
10 „	80,4	15 „	83	10 „	70.4
20 „	78,1	35 „	48	20 „	17,4
30 „	76,7	45 „	39.6	25 „	12
40 „	75,1	55 „	33,8	30 „	10,3
50 „	70,4	65 „	29,5	35 „	7,7
60 „	65,2	75 „	25,4	40 „	5,7
70 „	63,8	85 „	21,5	50 „	3,2
80 „	62,6	95 „	15	60 „	2,9
90 „	58,3	105 „	10,9		

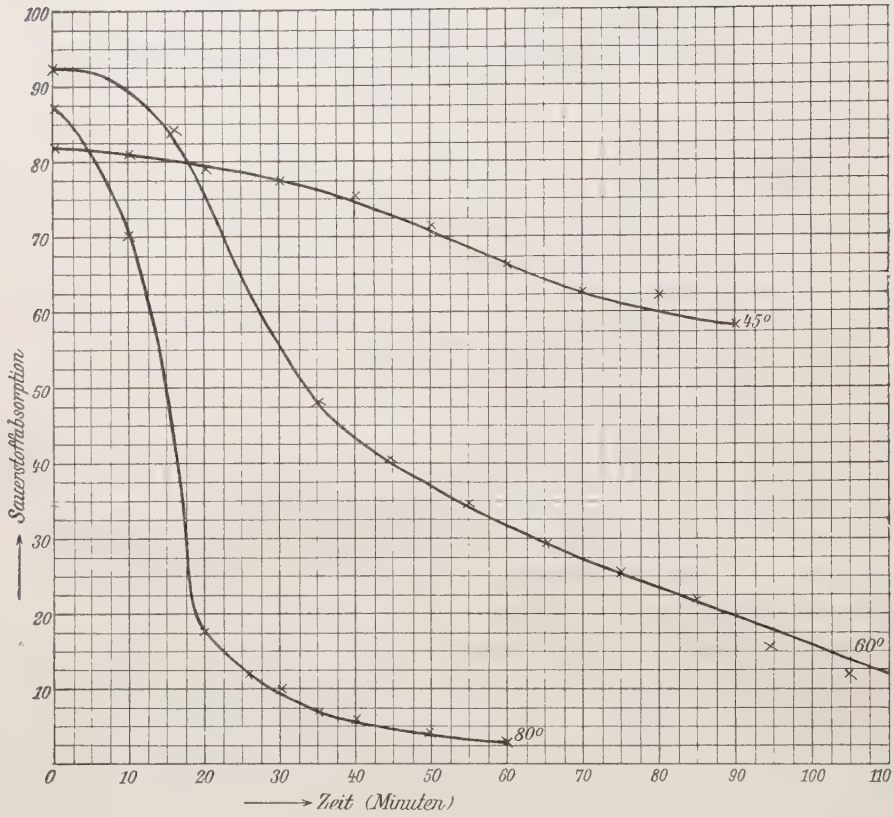
In der folgenden Zeichnung (Fig. 1) sind die Versuchsresultate in anschaulicher Weise graphisch aufgetragen, und zwar sind die Zeiten in Minuten als Abszissen und die absorbierten Kubikzentimeter Sauerstoff als Ordinaten angegeben. Da mit zunehmender Zeit die Zersetzung des Hydrosulfits fortschreitet, müssen sämtliche Kurven nach der Seite der zunehmenden Zeit hin sinken. Aus der geringen Neigung der Kurve bei 45° sieht man, daß die Zersetzung bei dieser Temperatur nur eine mäßig langsame ist, bei höherer Temperatur, bei 60° und 80°, beginnt sie ebenfalls langsam (geringe Neigung der Kurve), nimmt dann aber ganz rapide zu (steiles Abfallen der Kurve) und wird zum Schluß wieder langsamer (Kurve fast horizontal).

Die Sauerstoffabsorption einer Hydrosulfitlösung beim Schütteln mit Luft ist nun aber, wie weiter unten S. 28 ff. gezeigt wird, kein genaues Maß zur Bestimmung des Hydrosulfitgehalts einer Lösung. Dagegen läßt sich durch Titration mit ammoniakalischem Kupfersulfat der Hydrosulfitgehalt exakt feststellen. Dies hat Jul. Meyer in einem anderen Versuch (70° C.) getan. Es wurden von Zeit zu Zeit die Mengen von einer erhitzten Hydrosulfitlösung bestimmt, die nötig waren, um 100 ccm einer ammoniakalischen Kupfersulfatlösung (100 ccm der Lösung = 10 ccm Sauerstoff) zu entfärben.

Tabelle 7.

0 Min.	7	40 Min.	12,5	80 Min.	26
10 „	7,3	50 „	14	90 „	41
20 „	9,5	60 „	16,2	100 „	64
30 „	11	70 „	19		

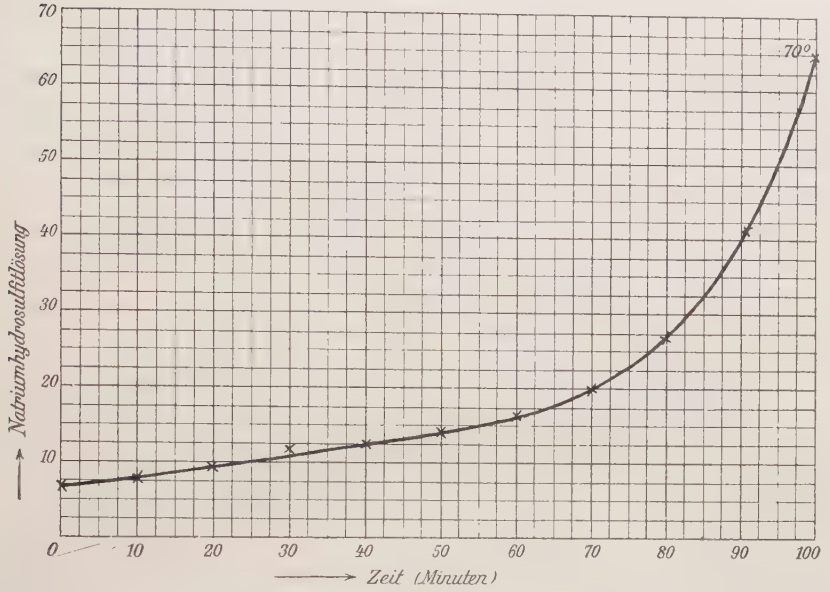
Fig. 1.



Das Versuchsresultat ist in der Zeichnung (Fig. 2) graphisch dargestellt, wobei wiederum als Abszissen die Zeiten und als Ordinaten die erwähnten, zur Entfärbung von 100 ccm $CuSO_4$-Lösung nötigen Kubikzentimeter Hydrosulfitlösung, die mit wachsender Zeit infolge zunehmender Zersetzung steigen, aufgetragen sind und sich eine glatte Kurve ergibt. Auch hier beginnt die Zersetzung langsam, um dann plötzlich zuzunehmen. Es läßt sich mit Sicherheit voraussagen, daß der nicht untersuchte Teil der Zersetzungskurve nach der entgegengesetzten Seite gekrümmt sein muß als der untersuchte. Der Wendepunkt scheint bei ca. 110 Minuten zu liegen. Jul. Meyer teilt mit, daß sich der Gang der Zersetzung des Hydrosulfits mit der Zeit durch folgende Gleichung angenähert wiedergeben läßt:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot x(A - x).$$

Fig. 2.



In ihr bedeutet A die ursprünglich vorhandene Menge Hydrosulfit und x den nach der Zeit t zersetzten Teil. Durch Integration der Gleichung erhält man:

$$k = \frac{1}{t.A} \ln \frac{x}{A-x}.$$

Bei der Auswertung dieser Formel zeigt sich, daß k nicht sehr konstant ist, sondern einen Gang hat, so daß die Gleichung nur angenähert gilt. Sie ist dahin zu erklären, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit des Natriumhydrosulfits proportional der Menge des unveränderten Salzes und des zersetzten Anteiles ist. Es würde demnach ein Teil des zersetzten Salzes wiederum zersetzend auf unverändertes Hydrosulfit einwirken.

Es ist jedoch Jul. Meyer nicht gelungen, wie ich in Teil I, S. 172 bereits erwähnte, den Reaktionsmechanismus in neutraler Lösung in genau quantitativer Weise aufzuklären. Wohl aber hat Meyer die Natur der entstehenden Zersetzungsprodukte in der folgenden Weise nachgewiesen. Er zeigte zunächst, daß bei der Zersetzung des Hydrosulfits kein Sulfat entsteht. Eine gewisse Quantität Hydrosulfitlösung, welche mehrere Stunden in siedendem Wasser gehangen hatte, wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt und nach dem Aufkochen mit Bariumchlorid gefällt. Es zeigte sich, daß nur Spuren von Schwefel-

säure entstanden waren. Die nicht erwärmte, unzersetzte Lösung lieferte 0,0752 g Bariumsulfat, die zersetzte aber 0,0902, 0,0811 und 0,0824 g Bariumsulfat. Schwefelsäure hatte sich also so gut wie gar nicht gebildet. Es entstehen aber auch keine Polythionsäuren, da diese beim Ansäuern Schwefelsäure geben. Da beim Versetzen der zersetzten Hydrosulfitlösung mit Säure nach kurzer Zeit Schwefelabscheidung erfolgt, so ist Thiosulfat zugegen. Die anwesende schweflige Säure gibt sich durch ihren Geruch kund. Die Zersetzung des Hydrosulfits beim Erwärmen verläuft also wahrscheinlich in neutraler Lösung nach der Gleichung:

$$2\,Na_2S_2O_4 = Na_2S_2O_3 + Na_2S_2O_5.$$

Die Zersetzung von neutralen Hydrosulfitlösungen bei Zimmertemperatur ist für 3-, 10- und 25%ige Lösung in mehr qualitativer Weise auch von A. Lumière und L. Seyewetz[1]) untersucht worden. Siehe auch einige Daten bei Bazlen und Bernthsen[2]). Ueber die Zersetzung des Hydrosulfits in bisulfitsaurer Lösung, die von mir untersucht worden ist, siehe Teil I, S. 172.

Ueber den außerordentlich raschen Zerfall des Hydrosulfits bei Zusatz von Mineralsäure siehe $H_2S_2O_4$. Da bei der inneren Zersetzung des Hydrosulfits Bisulfit, d. h. Wasserstoffionen entstehen und diese die Zersetzung stark befördern, so wirkt, wie bereits Schönbein und Schützenberger bekannt war, ein Zusatz von Alkali auf Hydrosulfitlösungen konservierend ein[3]). Es werden daher sämtliche technischen Operationen bei der Hydrosulfitaussalzung und -entwässerung in **alkalischer** Lösung vorgenommen. Siehe Abschnitt III.

Verhalten des Hydrosulfits bei der Oxydation.

A. Oxydation des Hydrosulfits mit freiem Sauerstoff.

Läßt man auf eine wäßrige Hydrosulfitlösung Sauerstoff einwirken, schüttelt man sie beispielsweise mit Luft, so geht das Hydrosulfit unter Sauerstoffaufnahme in Bisulfit über. Dabei soll nach den Angaben von C. Engler und J. Weißberg[4]) Wasserstoffsuperoxyd

---

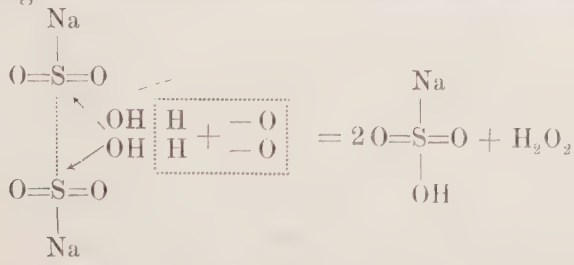
[1]) Bull. Soc. Chim. (3) **33**, 932 (1903).

[2]) Ber. **43**, 501 (1910).

[3]) Vgl. z. B. auch Frank, Dissertation, Berlin 1899, S. 41.

[4]) C. Engler und J. Weißberg, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation, S. 117. Braunschweig 1904, Fr. Vieweg u. Sohn.

entstehen. Man hat es hierbei nach den Anschauungen der genannten Autoren mit einem indirekten Autoxydationsvorgang zu tun, der nach der Gleichung:



vor sich geht. Bei dieser Reaktion spielt also das Hydrosulfit die Rolle des sog. Pseudoautoxydators, welcher Hydroxylgruppen aus dem anwesenden Wasser aufnimmt, während an die frei werdenden Wasserstoffatome sich molekularer Sauerstoff unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd anlagert. Das Auftreten des Wasserstoffsuperoxyds wird durch folgende Umstände wahrscheinlich gemacht. Schönbein[1]) hatte bereits beobachtet, daß, wenn Indigo in saurer Lösung durch Hydrosulfit eben zu Indigweiß reduziert wird, die Blaufärbung selbst bei sorgfältigem Luftausschluß entweder nach längerem Stehen oder beim Erwärmen wieder auftritt. Diese Beobachtungen sind auch von Schützenberger und Risler[2]) bestätigt und ergänzt worden.

Die beiden letzten Forscher teilen z. B. mit, daß, wenn man luftsauerstoffhaltiges Wasser mit etwas Indigo in saurer Lösung versetzt und dann durch Hydrosulfit entfärbt, beim Erhitzen auf 60° trotz sorgfältigsten Luftausschlusses die Blaufärbung wiederkehrt. Sie teilen ferner mit, daß, wenn man luftsauerstoffhaltiges Wasser mit etwas Indigo versetzt und mit Hydrosulfit in einer Wasserstoffatmosphäre entfärbt, man nach wenigen Minuten die Flüssigkeit sich wieder bläuen sieht, und zwar geht diese Wiederbläuung durch die ganze Masse der Flüssigkeit, sie tritt nicht bloß an der Oberfläche auf. Man kann ein zweites Mal wieder mit Hydrosulfit entfärben, worauf nach einiger Zeit wieder Bläuung eintritt, und kann dies mehrmals wiederholen. Die Menge Hydrosulfit, die man zu den wiederholten Entbläuungen verwendet, ist nach den Angaben Schützenbergers und Rislers in Summa gleich der Menge, die zur ersten Entbläuung angewendet wurde. Alle diese Erscheinungen erklären sich gut durch die Wasserstoffsuperoxydbildung bei der Oxydation des Hydrosulfits

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **61**, 212 ff. (1854).

[2]) Bull. Soc. Chim. (2) **20**, 153 (1873).

durch den gelösten Sauerstoff, wenn man annimmt, daß das Wasserstoffsuperoxyd in verdünnter Lösung nur sehr langsam sowohl auf Indigweiß als auch auf Hydrosulfit oxydierend einwirkt. Denn dann hat man sich einfach vorzustellen, daß, wenn man zu dem luftsauerstoffhaltigen, mit etwas Indigo blaugefärbten Wasser Hydrosulfit eben zur Entfärbung zufließen läßt, auf 1 Mol. Hydrosulfit 1 Mol. Wasserstoffsuperoxyd entsteht, welches letztere weder das zufließende Hydrosulfit noch das durch seine Oxydation gebildete Bisulfit mit einiger Geschwindigkeit oxydiert. Ist der ganze in dem Wasser vorhandene Luftsauerstoff mit dem Hydrosulfit in Reaktion getreten, so wendet sich das Hydrosulfit an das Indigblau und reduziert es zu Indigweiß, womit Entfärbung der Lösung verknüpft ist. Das Wasserstoffsuperoxyd wirkt dann in der Kälte langsam, schneller aber beim Erhitzen auf das Indigweiß wieder bläuend ein. In alkalischer resp. neutraler Lösung tritt entsprechend den Beobachtungen Schönbeins die Erscheinung nicht ein, weil bekanntlich Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung wenig beständig ist. Vielleicht ist die Vermutung auch nicht zu gewagt, daß die oben S. 4 genannten Reduktionsmittel Schärs ebenfalls den Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds herbeiführen und so die Wiederbläuung des Indigweiß veranlassen.

Daß die Hälfte des in Wasser gelösten Sauerstoffs bei der Oxydation des Hydrosulfits in saurer Lösung in langsam reagierendes Wasserstoffsuperoxyd verwandelt wird, zeigten Schützenberger und Risler auch durch Zusatz von Blut zu lufthaltigem, mit Indigo versetztem und mit Hydrosulfit bis eben zur Entfärbung behandeltem Wasser. Das Wasserstoffsuperoxyd wirkte, wie durch eigene Versuche festgestellt wurde, auf das Hämoglobin des Bluts ein. In analoger Weise konnten dieselben Forscher das bei der Oxydation des Hydrosulfits durch Luftsauerstoff entstehende Wasserstoffsuperoxyd mit Hilfe von Zinnchlorür quantitativ nachweisen. In einem lufthaltigen Wasser wurde z. B. nach einer unten zu beschreibenden Methode von Schützenberger und Risler (Zufließenlassen von Hydrosulfit bei Zimmertemperatur zu angesäuertem Wasser mit Indigo als Indikator) mittels einer auf $CuSO_4$ eingestellten Hydrosulfitlösung der Sauerstoffgehalt im Liter zu nur 4,9 ccm festgestellt. Durch Hinzufügen einer genau eingestellten Zinnchlorürlösung konnten noch 4,7 ccm Sauerstoff in dem Wasser nachgewiesen werden, die offenbar als Wasserstoffsuperoxyd enthalten waren. Dieses Wasserstoffsuperoxyd konnte von Schützenberger direkt durch Ausschütteln mit Aether und Kaliumbichromatlösung nicht nachgewiesen werden, wohl aber zeigte

er erstens, daß der in dem Wasserstoffsuperoxyd enthaltene Sauerstoff durch Alkalisierung der Lösung und durch Erhöhung der Temperatur zur Wirksamkeit gebracht werden kann, als auch weiter, daß eine sehr verdünnte, etwas alkalisch gemachte Wasserstoffsuperoxydlösung die oben beschriebenen Entbläuungserscheinungen hervorbringen kann. Schüttelt man nämlich eine solche sehr verdünnte Wasserstoffsuperoxydlösung, die mit etwas Indigo versetzt wurde, in der Kälte mit Hydrosulfit bis zur Entfärbung, so wird man nach kurzer Zeit eine Wiederbläuung der ganzen Flüssigkeit wahrnehmen. Man kann dann wieder durch Hydrosulfit eben entfärben, worauf wieder nach einiger Zeit Bläuung eintritt usf. Die Angaben Schützenbergers und Rislers sind dann später von Tiemann und Preuße[1]) bestätigt worden.

Arbeitet man also in sehr verdünnten sauren Lösungen, so wird beim Schütteln einer Hydrosulfitlösung mit Luft doppelt so viel Sauerstoff aufgenommen, als zur Oxydation zu Bisulfit erforderlich ist. Der in Wasserstoffsuperoxyd verwandelte Sauerstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur unwirksam, kann aber bei 40° C. ein gleiches Quantum Hydrosulfit, wie das ursprünglich verwendete, in neutraler oder alkalischer Lösung zu Sulfit oxydieren. Engler und Weißberg lassen die Frage einer etwaigen Entstehung eines Hydrosulfitperoxyds statt des Wasserstoffsuperoxyds, also einer Verbindung $H_2S_2O_4.O_2$, die in ähnlicher Weise wie H_2O_2 wirken würde, offen. Arbeitet man aber mit konzentrierteren sauren Hydrosulfitlösungen, bei deren Oxydation demnach auch größere Mengen von Wasserstoffsuperoxyd entstehen müssen, so wird sich das Wasserstoffsuperoxyd nur in kleiner Konzentration neben dem Hydrosulfit und dem Bisulfit halten können, indem entweder die hydroschweflige Säure als Selbstakzeptor oder das Bisulfit als Akzeptor wirken wird. Dabei kann das Hydrosulfit teilweise bis zu Bisulfit, teilweise bis zu Sulfat oxydiert werden, resp. das als Akzeptor wirkende Bisulfit in Bisulfat übergeführt werden. Bei derartig größeren oder kleineren akzeptorischen Wirkungen werden dann nicht genau die doppelten Mengen Sauerstoff vom Hydrosulfit aufgenommen, sondern unter Umständen wesentlich kleinere Mengen. Wird z. B. das ganze entstehende Wasserstoffsuperoxyd von dem Hydrosulfit zu seiner Oxydation zu Bisulfit verwendet, so wird gerade nur die theoretisch zur Umwandlung von Hydrosulfit in Bisulfit nötige Menge Sauerstoff absorbiert werden.

[1]) Ber. **12**, 1768 (1879).

Wird dagegen das Wasserstoffsuperoxyd ganz durch das Bisulfit bei seiner Oxydation zu Bisulfat verbraucht, so wird die doppelte Menge der zur Umwandlung des Hydrosulfits in Bisulfit nötigen absorbiert werden und in der Lösung eine entsprechende Menge Sulfat nachweisbar sein. Es können aber natürlich auch mittlere Werte für die absorbierten Sauerstoffmengen beobachtet werden. Engler und Weißberg glauben auch die Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd oder eines Peroxyds direkt nachweisen zu können. Sie überschichten in drei Reagenzgläschen Titanschwefelsäure, Vanadinschwefelsäure und Schwefelsäure derselben Stärke wie in den beiden erstgenannten Reagenzien (1 : 10 Volumina Wasser) vorsichtig mit Hydrosulfitlösung. Man sieht dann an der Grenzzone der beiden ersteren eine bräunlichgelbe bis bräunliche Schicht (Peroxyd), während bei reiner Schwefelsäure nur schwache Gelbfärbung auftritt (freie hydroschweflige Säure). Noch deutlicher wird die Erscheinung, wenn man in die wäßrige Hydrosulfitlösung (2- bis 5%ig) nebeneinander vorsichtig Titanschwefelsäure, Vanadinschwefelsäure und Schwefelsäure allein zutropft.

Daß Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung gegenüber Hydrosulfit beständig ist, während es in alkalischer Lösung darauf einwirkt, haben übrigens Wangerin und Vorländer[1]) direkt nachgewiesen. Sie haben Indigolösung einmal mit Wasser, das andere Mal mit einer Wasserstoffsuperoxydlösung verdünnt und festgestellt, wie die folgenden Zahlen zeigen, daß die Titration von Indigolösung mit Hydrosulfit in saurer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd nicht beeinflußt wird.

Tabelle 8.

Angewendet je 20 ccm 0,1%iger Indigotyplösung	Mittlerer Verbrauch an Hydrosulfit ccm
Unverdünnt	7,8
Mit 100 ccm destilliertem Wasser verdünnt	10,7
Mit 100 ccm 0,001%iger H_2O_2-Lösung verdünnt	10,6
Mit 100 ccm 0,02%iger H_2O_2-Lösung verdünnt	10,7

In analoger Weise wurde gezeigt, daß Wasserstoffsuperoxyd in neutraler bzw. schwach alkalischer Lösung bei Zimmertemperatur und bei 50° C. auf Hydrosulfit einwirkt. Siehe weiter unten.

Die Oxydation einer wäßrigen Natriumhydrosulfitlösung mit Luft

[1]) Z. f. Farben- u. Textilchem. **1**, 442 (1902).

ist weiter von Jul. Meyer[1]) des genaueren untersucht worden. Meyer schüttelte eine wäßrige Hydrosulfitlösung mit einem abgemessenen Luftquantum, wobei der Sauerstoff unter rapider Volumverminderung des angewendeten Luftquantums energisch absorbiert wurde und sich die Lösung zunächst gelblich-orange färbte (freie hydroschweflige Säure), bei fortschreitender Oxydation aber wieder farblos wurde. Es geht die Reaktion vor sich:

$$Na_2S_2O_4 + H_2O + O = 2\,NaHSO_3$$
$$2\,NaHSO_3 + Na_2S_2O_4 = 2\,Na_2SO_3 + H_2S_2O_4.$$

Nach den Angaben Schützenbergers[2]) (s. o. S. 29) soll beim Schütteln mit Luft genau doppelt so viel Sauerstoff aufgenommen werden, als zur Bildung des Bisulfits notwendig ist. Meyer hat diese Angabe kontrolliert. Durch Titration einer Hydrosulfitlösung (ca. 2 bis 3 %) mit einer eingestellten ammoniakalischen Kupfersulfatlösung wurde die Absorptionsfähigkeit der Hydrosulfitlösung für Sauerstoff berechnet, und zwar für den Fall, daß bei der Oxydation nur Bisulfit entsteht. Dann wurden abgemessene Quantitäten dieser so titrierten Hydrosulfitlösung in geeigneter Weise mit Luft geschüttelt und die absorbierte Sauerstoffmenge genau bestimmt. Die Versuchsresultate sind in folgender Tabelle verzeichnet.

Tabelle 9.

Nr.	100 ccm $CuSO_4$ wurden verbraucht von — Kubikzentimetern $Na_2S_2O_4$	Angewendete Kubikzentimeter $Na_2S_2O_4$	Theoretisches Volum des absorbierten O_2	Gefundenes Volum des absorbierten O_2
1	5,8	20,0	34,4	57,0
2	5,8	20,0	34,4	62,4
3	6,0	20,3	33,8	63,1
4	6,0	20,0	33,3	65,7
5	6,7	20,4	30,4	48,8
6	5,9	21,2	35,9	55,7
7	5,9	20,3	34,4	60,9
8	5,6	26,1	46,6	80,7
9	5,3	26,6	50,2	78,8
10	5,3	26,0	49,0	93,2
11	6,0	15,7	26,2	39,8
12	4,8	22,6	47,1	79,6

[1]) Habilitationsschrift, Breslau 1903, S. 31; Z. f. anorg. Chem. l. c.
[2]) Bull. Soc. Chim. (2) **20**, 98, 145 (1873).

In ihr bedeuten die Zahlen der zweiten Kolumne die Anzahl Kubikzentimeter Natriumhydrosulfitlösung, die 100 ccm ammoniakalischer Kupfersulfatlösung gleich 10 ccm Sauerstoff entsprechen; in der dritten Kolumne stehen die bei den Schüttelversuchen verwendeten Kubikzentimeter Lösung, in der vierten die berechnete Anzahl Kubikzentimeter absorbierten Sauerstoffs unter der Annahme, daß bei der Oxydation nur Bisulfit entsteht, die letzte Reihe gibt die wirklich beobachteten Kubikzentimeter absorbierten Sauerstoffs an. Wie man aus der Tabelle ersieht, überschreitet die beobachtete Sauerstoffaufnahme bei weitem die zur Oxydation zu Bisulfit erforderliche Menge. Sie ist dem doppelten Volumen nahe. Wie oben erwähnt, entsteht aus dem überschüssigen Sauerstoff nach Schützenberger und König und Krauch[1]) Wasserstoffsuperoxyd, nach C. Engler[2]) entsteht, wie ebenfalls erwähnt, ein Hydrosulfitsuperoxyd, d. h. eine isomere Dithionsäure $H_2S_2O_4.O_2$ oder auch H_2O_2[3]).

Dem widerspricht auch nicht ein Versuch Jul. Meyers, der die Entstehung größerer Mengen Sulfat bei der Luftoxydation des Hydrosulfits nachwies.

Meyer versetzte ein bestimmtes Quantum einer Hydrosulfitlösung mit verdünnter Salzsäure unter Aufkochen und fällte mit Chlorbaryum zur Bestimmung der ursprünglich vorhandenen Schwefelsäure. Ein anderes Quantum der Hydrosulfitlösung wurde mit Natronlauge stark alkalisch gemacht, um ein Entweichen des bei der Oxydation entstehenden Schwefeldioxyds zu verhindern, und dann kräftig mit Luft geschüttelt. Nach vollendeter Sauerstoffabsorption und Ansäuern mit Chlorwasserstoff wurde wieder mit Chlorbaryum gefällt. Um eine Oxydation des Sulfits zu Sulfat beim Schütteln der Hydrosulfitlösung mit Luftsauerstoff zu verhüten, wurden der Lösung stets einige Tropfen Alkohol zugesetzt[4]). Die Versuchsresultate sind in Tabelle 10, S. 35 gegeben.

Ein quantitativer Vergleich zwischen der Sauerstoffabsorption und der Schwefelsäurebildung ist von Jul. Meyer nicht durchgeführt, da die Absorption ungleichmäßig ist und von unbekannten Bedingungen abhängt. Es wird aber jedenfalls gezeigt, daß ein beträchtlicher Teil des überschüssigen Sauerstoffs zur Sulfatbildung verwendet wird. Dies beweist aber nicht, daß nicht intermediär H_2O_2 auftritt. Dieses

[1]) Z. f. analyt. Chem. **19**, 259 (1880).
[2]) Ber. **33**, 1102 (1900).
[3]) Engler und Weißberg, Autoxydation l. c.
[4]) Bigelow, Z. f. phys. Chem. **26**, 493 (1898).

Tabelle 10.

Nr.	Hydrosulfit[1] ccm	$BaSO_4$ vor Oxydation	$BaSO_4$ nach der Oxydation	Bemerkungen
1	15	0,0352	0,2426	auf ungefähr 50 ccm aufgefüllt.
2	15	0,0352	0,2489	
3	20	0,0457	0,3203	
4	15	0,0405	0,4670	auf ungefähr 150 ccm aufgefüllt.
5	15	0,0405	0,4713	
6	20	0,0548	0,6227	

Zwischenprodukt kann sehr wohl in alkalischer Lösung zerfallen sein und die Oxydation des Sulfits zu Sulfat bewirkt haben, worüber die obigen Erwägungen Englers (s. S. 31) zu vergleichen sind. Meyer versuchte ferner zu zeigen, daß eine luftoxydierte Natriumhydrosulfitlösung keine Oxydationswirkungen mehr ausüben kann, also kein H_2O_2 bei der Oxydation entsteht. Er stellte folgenden Versuch an: 25 ccm einer Hydrosulfitlösung (ca. 2%) verbrauchten bei 17° 42 ccm Luftsauerstoff. Die oxydierte Lösung wurde mit 25 ccm frischer Lösung gemischt, auf 45° erwärmt und dann wieder bei 17° mit Luft geschüttelt. Nunmehr wurden 34,2 ccm Sauerstoff absorbiert. Es sollten bei unverändertem Hydrosulfit 42 ccm absorbiert werden; das Minus kann entweder darauf zurückgeführt werden, daß bei der Erwärmung auf 45° ein kleiner Teil des Hydrosulfits sich bereits zersetzt hat oder durch intermediär gebildetes H_2O_2 eine Oxydation des frischen Hydrosulfits eingetreten ist. Es ist aber nicht zu erwarten, daß sich einigermaßen größere Mengen von H_2O_2 neben 2% Hydrosulfit halten werden. Nur in so verdünnten Lösungen, wie sie Schützenberger und Risler bei der Bestimmung des geringen in Wasser gelösten Sauerstoffs in Händen hatten, ist die längere Existenz kleinerer Mengen H_2O_2 wahrscheinlich. Die Oxydation des Natriumhydrosulfits beim Schütteln mit lufthaltigem Wasser geht nach Meyer zum weitaus größten Teil nach der Gleichung vor sich:

$$Na_2S_2O_4 + O_2 + H_2O = NaHSO_3 + NaHSO_4;$$

bei einem kleineren Teile, welcher von der Verdünnung, Temperatur usf. abhängig ist, tritt jedoch die Reaktion ein:

$$Na_2S_2O_4 + O + H_2O = 2\,NaHSO_3.$$

[1] Die Konzentration der Lösung gibt Meyer nicht an, sie dürfte, nach seinen anderen Versuchen zu schließen, ca. 1—2% gewesen sein.

A. Lumière und L. Seyewetz[1]) haben untersucht, welche Substanzen die Oxydation wäßriger, an der Luft stehender Hydrosulfitlösungen mehr oder minder verhindern, also konservierend wirken. Die Stoffe, die konservierend wirken und gleichzeitig dem Hydrosulfit sein Reduktionsvermögen bei Zimmertemperatur belassen, ordnen sich nach ihrer Wirksamkeit folgendermaßen: le phosphate tribasique de soude, Natriumsilikat, K_2CO_3, Na_2CO_3, NH_3, Methylamin. Le phosphate neutre de soude und Anilin wirken nur schwach. Die Stoffe, die konservieren, jedoch in der Kälte dem Hydrosulfit sein Reduktionsvermögen nehmen, ordnen sich nach abnehmender Wirksamkeit, wie folgt: Trioxymethylen bei Gegenwart von Na_2SO_3, Formaldehyd, gewöhnlicher Aldehyd, Tetramethylhexamethylen und Benzaldehyd. Azeton, mit oder ohne Na_2SO_3, hat nur geringe Wirkung, Chloralhydrat gar keine. (Ueber die Kondensation des Hydrosulfits mit diesen Stoffen siehe Abschnitt: Organische Chemie.)

B. Oxydation des Hydrosulfits mit gebundenem Sauerstoff.

Bei der Oxydation des Hydrosulfits mit gebundenem Sauerstoff sei zunächst die Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd betrachtet.

Wasserstoffsuperoxyd wirkt auf Hydrosulfit in saurer und alkalischer konzentrierter Lösung zu Sulfat oxydierend ein, ein kleiner Teil des Hydrosulfits wird nach Jul. Meyer[2]) zu Dithionat oxydiert. In sehr verdünnten sauren Lösungen dagegen besteht H_2O_2 neben Hydrosulfit längere Zeit und wirkt nur langsam oxydierend (s. o. S. 32)[3]).

Das Wasserstoffsuperoxyd wirkt auch auf die gewöhnlichen Verunreinigungen des Hydrosulfits oxydierend ein.

Kaliumpermanganat oxydiert Hydrosulfit wahrscheinlich nicht glatt zu Sulfat (Bernthsen[4]) und wirkt ebenfalls auf die gewöhnlichen Verunreinigungen des Hydrosulfits oxydierend ein.

Die Oxydation mit Jod führt das Hydrosulfit glatt in Sulfat über (Bernthsen), siehe Teil I, S. 28.

Ueber weitere Prozesse, die die Oxydation des Hydrosulfits betreffen, siehe Teil I, S. 4 ff. (Analyse des Hydrosulfits) und die folgenden Abschnitte.

---

[1]) Bull. Soc. Chim. (3) **33**, 931—944 (1903).

[2]) Z. f. anorg. Chem. l. c.

[3]) Ueber eine quantitative Methode zur Bestimmung des Hydrosulfits mit H_2O_2 siehe F. S. Sinnatt, Soc. of Dyers and Col. **26**, 57 (1910).

[4]) Ann. **208**, 180 (1881).

Chemische Reaktionen des Hydrosulfits mit Metalloiden und ihren Derivaten.

Freier Schwefel ist ohne Wirkung auf Hydrosulfite (Spring[1]). Die Einwirkung von Sulfiden und Polysulfiden ist von A. Binz[2]) untersucht worden.

Natriumhydrosulfit wirkt auf Na_2S nicht ein, dagegen stürmisch auf Natriumpolysulfid. Letzteres wird entfärbt, es entweichen Ströme von H_2S unter Schwefelabscheidung. Die Reaktion wird von Binz in folgender Weise gedeutet:

$$\begin{matrix} \overset{IV}{NaS}{=}O \\ | \\ O \\ \overset{VI}{NaS}{\equiv}O_2 \end{matrix} + Na_2S_x + H_2O = \overset{IV}{NaS}.SO.OH + \underset{\overset{VI}{NaS}.SO_2OH}{} + Na_2S_x - 2.$$

Der Schwefel schiebt sich also zwischen das Natriumatom und das Sulfoxylatatom resp. das Sulfitatom ein. Die entstehenden Stoffe sind nicht beständig, sondern zerfallen unter Abgabe größerer oder kleinerer Mengen H_2S. Ganz bestimmte, von Binz quantitativ untersuchte Reaktionen finden aber zwischen Hydrosulfit und Polysulfid statt, wenn Natronlauge zugegen ist.

Bei Einwirkung von Na_2S_2 und NaOH findet folgende Reaktion statt:

$$\begin{matrix} NaSO \\ | \\ O \\ | \\ NaSO_2 \end{matrix} + Na_2S_2 + 2\,NaOH = \underset{+\ Na_2SO_3}{\overset{IV}{NaS}.SO.ONa} \quad \begin{matrix}(\text{hypothetisches symmetrisches Thiosulfit}) \\ + Na_2S + H_2O \end{matrix} \quad . \quad . \quad (1)$$

$$\overset{IV}{NaS}.SO.ONa + 2\,NaOH = Na_2S + Na_2SO_3 + H_2O \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Summe:

$$Na_2S_2O_4 + Na_2S_2 + 4\,NaOH = 2\,Na_2SO_3 + 2\,Na_2S + 2\,H_2O.$$

Die analytischen Ergebnisse stimmen mit der Summengleichung überein; es entsteht Sulfit und kein Thiosulfat; es geht also der Polysulfidschwefel nur an das Sulfoxylatschwefelatom, nicht an das des Sulfitrestes, denn dann müßte Thiosulfat entstehen nach:

---

[1]) Bull. Acad. Belg. (3) **1**, 2 (1881); J. B. **1881**, 166.

[2]) Ber. **38**, 2051 (1905).

$$\begin{array}{l} \overset{IV}{Na}S.O \\ \quad\vdots \\ \quad O \\ \quad|^{VI} \\ Na.S{\equiv}O_2 \end{array} + Na_2S_2 + 2NaOH = \begin{array}{l} Na.SO.ONa \\ + \\ NaS.\overset{VI}{S}{\nwarrow}^{O}_{O} \\ NaO.S{\nearrow}_{O} \end{array} + Na_2S + H_2O$$

$$\frac{2\,Na.SO.ONa + H_2O}{2} = \frac{Na_2S_2O_3 + 2NaOH}{2}$$

Summe: $Na_2S_2O_4 + Na_2S_2 + NaOH = Na_2S + 1^1/_2 Na_2S_2O_3 + {}^1/_2 H_2O.$

Bei einem Ueberschuß an Polysulfid geht, wie ebenfalls von Binz quantitativ untersucht wurde, folgende Reaktion vor sich:

$$\begin{array}{l} Na.\overset{IV}{S}.O \\ \quad.| \\ \quad O \\ \quad|^{VI} \\ Na.S{\nwarrow}^{O}_{O} \end{array} + Na_2S_x + 2NaOH = \begin{array}{l} NaS.SO.ONa \\ + \\ Na_2S_2O_3 \end{array} + Na_2S_{x-2} + H_2O \quad (1)$$

$$NaS.SO.ONa + 2NaOH = Na_2S + Na_2SO_3 + H_2O \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

$$Na_2SO_3 + Na_2S_{x-2} = Na_2S_2O_3 + Na_2S_{x-3}$$

Summe:

$$Na_2S_2O_4 + Na_2S_x + 4NaOH = 2Na_2S_2O_3 + Na_2S + Na_2S_{x-3} + 2H_2O.$$

Die Einwirkung von Thiosulfat auf Hydrosulfit in alkalischer Lösung[1]) geht nach Binz, wo sich die quantitativen Belege finden, in der Weise vonstatten, daß das Thiosulfat Schwefel an den Sulfoxylatkomplex des Hydrosulfits unter Bildung des hypothetischen Thiosulfits sowie von Sulfit abgibt. Das Thiosulfit zerfällt in Na_2S und SO_2:

$$\begin{array}{l} \overset{IV}{Na}.S{=}O \\ \quad| \\ \quad O \\ \quad|^{VI} \\ Na.SO_2 \end{array} + \begin{array}{l} NaO. \\ NaS. \end{array}\overset{VI}{S}O_2 + 2NaOH = \begin{array}{l} NaS.SO.ONa \\ + \\ NaSO_2.ONa \end{array} + \begin{array}{l} NaO.SO_2.Na + H_2O \\ \\ \end{array}$$

$$NaS.\overset{IV}{S}O.ONa + 2NaOH = \begin{array}{l} NaS. \\ Na. \end{array}\overset{VI}{S}{\nwarrow}^{O}_{O} + 2NaOH = Na_2S + Na_2SO_3 + H_2O$$

Summe:

$$Na_2S_2O_4 + Na_2S_2O_3 + 4NaOH = 3Na_2SO_3 + Na_2S + 2H_2O.$$

Hydrosulfit wirkt auf Thiosulfat wie Natriumamalgam. Thiosulfat oder Hydrosulfit geben für sich allein kein Sulfid. Die eben auseinandergesetzte Reaktion geht schnell in der Wärme, langsam

[1]) A. Binz und W. Sondag, Ber. **38**, 3833 (1905).

dagegen in der Kälte vor sich. Daher erklärt sich das Auftreten von Na_2S in ursprünglich reinen, alkalischen Hydrosulfitlösungen; diese zersetzen sich bekanntlich allmählich unter Thiosulfatbildung, und Thiosulfat und Hydrosulfit geben dann allmählich Sulfid.

Auf eine Lösung von **Selendioxyd** wirkt Hydrosulfit wie SO_2 zu Se reduzierend ein, nur ungleich energischer. Ist die Lösung an seleniger Säure sehr verdünnt, so bildet sich eine schöne, rotbraune, kolloidale Selenlösung, die bei längerem Stehen, Erwärmen und bei Zusatz von Elektrolyten amorphes Se fallen läßt (Jul. Meyer[1]).

Auf Selensäure wirkt Hydrosulfit, wie SO_2, auch beim Erwärmen nicht ein (O. Brunck[2]).

Tellurige Säure wird nach O. Brunck (l. c.) auch in sehr starker Verdünnung durch Hydrosulfit augenblicklich zu Tellur reduziert. In einer Lösung, die im Liter 0,1 g Tellur enthält, bildet sich auf Zusatz eines Tropfens Hydrosulfitlösung sofort eine schwarzbraune Wolke von fein verteiltem Tellur. Bei 0,01 g Tellur im Liter tritt eine lichtblaue Färbung mit einem Stich ins Violette auf.

Auch Tellursäure wird bei gewöhnlicher Temperatur zu Tellur reduziert. Die Fällung des Tellurs ist vollständig und beim Erwärmen sehr rasch beendet, während die quantitative Abscheidung des Tellurs durch schweflige Säure bekanntlich längere Zeit erfordert.

Die reduzierende Wirkung des Hydrosulfits auf **Nitrite** (z. B. KNO_2) ist von Jul. Meyer[1]) untersucht worden. In alkalischer oder neutraler Lösung reagieren beide Stoffe nicht aufeinander; bei ungenügendem Luftabschluß setzen sich Kristalle von amidosulfonsaurem Kalium ab, das aus dem Oxydationsprodukt des Hydrosulfits, d. i. $NaHSO_3$, nach folgender Gleichung entsteht:

$$KNO_2 + 3NaHSO_3 + H_2O = SO_2{<}^{NH_2}_{OK} + NaOH + 2NaHSO_4.$$

In saurer Lösung dagegen tritt lebhafte Gasentwicklung ein, das Nitrit wird bis zum Stickoxydul, vielleicht auch teilweise bis zu N_2 reduziert.

Die folgenden Daten betreffend weitere Metalloidreaktionen sind einer Arbeit O. Broncks[3]) entnommen.

Arsen. Fügt man Hydrosulfit zu einer mit Salzsäure schwach angesäuerten Lösung von arseniger Säure, so entsteht sofort ein rot-

---

[1]) Z. f. anorg. Chem. **34** l. c.
[2]) Lieb. Ann. **336**, 296 (1904).
[3]) Lieb. Ann. **336**, 281—298 (1904).

brauner, amorpher, beim Umrühren sich zusammenballender Niederschlag, der sich leicht filtrieren und auswaschen läßt. In neutraler Lösung entsteht der Niederschlag erst nach einiger Zeit, in karbonatalkalischer Lösung überhaupt nicht. Trocknet man den Niederschlag über Schwefelsäure, so bekommt man ein schokoladebraunes Pulver, welches amorphes, braunes Arsen darstellt. Um das amorphe Arsen in möglichst reinem Zustande zu erhalten, ist Säureüberschuß zu vermeiden. Das Arsen ist wahrscheinlich stets mit Arsendisulfid verunreinigt.

Antimon. Aus Antimonsalzlösungen wird durch unzureichende Mengen von Hydrosulfit metallisches Antimon, bei einem Ueberschuß von Hydrosulfit Antimonsulfid ausgeschieden, und zwar scheidet sich aus einer schwach sauren Antimontrichloridlösung beim Zutropfen von Hydrosulfitlösung metallisches Antimon als schwarzer dichter Niederschlag ab, bei einem Ueberschuß von Hydrosulfit aber ein orangeroter Niederschlag von Antimontrisulfid, gemengt mit Schwefel. Aus einer neutralen oder alkalischen Lösung von Kaliumantimoniat scheidet Hydrosulfit in der Wärme metallisches Antimon ab. Eine angesäuerte Lösung von Kaliumantimoniat verhält sich wie eine Lösung von Antimontrichlorid.

Wismut. Eine verdünnte Lösung von weinsaurem Kaliumwismutoxyd färbt sich auf Zusatz von etwas Hydrosulfit dunkelbraun, indem eine kolloidale Wismutlösung entsteht. Nach kurzer Zeit geht aber das Wismuthydrosol in das Gel über. Gibt man zu konzentrierteren schwach sauren Lösungen von Wismutchlorid Hydrosulfit, so entsteht ein rötlicher Niederschlag, vielleicht Wismuthydroxydul, der rasch schwarz wird beim Uebergang in metallisches Wismut. Dieses ist durch geringe Mengen von Wismutsulfid verunreinigt. Bei einem Ueberschuß von Hydrosulfitlösung fällt schwarzbraunes Wismutsulfid aus. Auch Wismuthydroxyd, in Wasser suspendiert, wird langsam zu Metall reduziert. Das durch Hydrosulfit gefällte Wismut ist ein äußerst feines, schwarzes Metallpulver.

Titan. Neutrale oder schwach saure Titanlösungen werden durch Hydrosulfit intensiv rotviolett gefärbt, indem das vierwertige Titan in dreiwertiges Titan übergeführt wird. Bei dieser Reduktionswirkung des Hydrosulfits geht folgende Reaktion vor sich:

$$2\,TiCl_4 + Na_2S_2O_4 \rightarrow 2\,TiCl_3 + 2\,NaCl + 2\,SO_2.$$

E. Knecht[1]) hat aber anderseits gefunden, daß schweflige Säure

[1]) Ber. **36**, 166 (1903).

durch Titantrichlorid zu hydroschwefliger Säure reduziert wird. Man hat es also mit einer umkehrbaren Reaktion zu tun:

$$2TiCl_3 + 2NaCl + 2SO_2 \rightarrow 2TiCl_4 + Na_2S_2O_4.$$

Das Gleichgewicht dieser Reaktion ist durch das von mir bestimmte Hydrosulfitbisulfitpotential[1]), sowie durch das von B. Diethelm und F. Förster[2]) bestimmte Titano/Titanipotential festgelegt. Der Ausdruck für das Hydrosulfit-Bisulfitpotential ist, bezogen auf die Wasserstoffelektrode:

$$\varepsilon_h = -0{,}009 - 0{,}029 \log \frac{[S_2O_4]}{[H]^2[HSO_3]^2} \text{ Volt bei } 20^0 \text{ C.},$$

der für das Titano/Titanipotential:

$$\varepsilon = 0{,}056 + 0{,}058 \log \frac{[Ti]}{[Ti]}.$$

Das Gleichgewicht obiger Reaktion ist dadurch bestimmt, daß für diesen Fall die beiden Potentiale einander gleich werden müssen. Da jedoch keine experimentellen Daten, d. h. direkte Messungen des Gleichgewichts vorliegen, führe ich keine Berechnung durch.

Einwirkung von Hydrosulfit auf Metallsalzlösungen.

Die folgenden Daten sind ebenfalls Arbeiten O. Bruncks[3]) entnommen.

Aluminium. Aluminium wird aus den Lösungen seiner Salze, wenn freie Säure nicht zugegen ist, durch Hydrosulfit beim Kochen als Hydroxyd gefällt, dem etwas Schwefel beigemengt ist. Die Fällung ist aber nie ganz vollständig.

Indium. Neutrale Indiumlösungen werden bei gewöhnlicher Temperatur durch Hydrosulfit nicht gefällt. Beim Erhitzen zum Sieden scheiden sie strohgelbes Indiumsulfid ab, offenbar als Zersetzungsprodukt von Indiumhydrosulfit. Die Fällung ist nicht vollständig. In saurer Lösung tritt keine Fällung ein.

Thallium. In neutraler Lösung eines Thalliumsalzes entsteht in der Kälte langsam ein rotbrauner, dann violett und schwarz werdender Niederschlag von Thalliumsulfür (unvollständige Fällung). Beim

---

[1]) K. Jellinek, Z. f. Elektrochem. **17**, 157—176 (1911).
[2]) Z. f. phys. Chem. **62**, 143 (1908).
[3]) Ann. **327**, 240—250 (1903) und ib. **336**, 281 (1904).

schwachen Ansäuern entsteht der rote Niederschlag sofort, bei viel Säure tritt überhaupt keine Fällung ein.

Germanium. Germanium wird weder aus neutraler noch aus saurer Lösung durch Hydrosulfit gefällt.

Zirkon. Zirkon verhält sich zu Hydrosulfit wie Aluminium. Beim Kochen einer neutralen Zirkonsalzlösung mit Hydrosulfit entsteht ein weißer, mit Schwefel verunreinigter Niederschlag von Zirkonsäurehydrat. In saurer Lösung tritt keine Fällung ein.

Chrom. Chromoxydsalze werden durch Hydrosulfit nicht zu Chromoxydulsalzen reduziert, wie dies auch nach den Potentialmessungen des Verfassers [1]) nicht zu erwarten ist. Chromsäure wie auch Chromate werden durch Hydrosulfit schon bei gewöhnlicher Temperatur augenblicklich zu Chromoxyd reduziert (auch in alkalischer Lösung).

Molybdän. Eine schwach angesäuerte Lösung von Ammoniummolybdat scheidet bei Zusatz von Hydrosulfit braunes Molybdänsulfid aus. Eine neutrale Lösung färbt sich unter Bildung von Ammoniumsulfomolybdat braunrot.

Wolfram. Wolframsäure (schwach angesäuerte Lösung von Ammoniumwolframat) wird bei Zusatz von Hydrosulfit infolge Bildung niedriger Oxyde tiefblau gefärbt. Die neutrale Lösung wird nicht verändert.

Uran. Uranylsalze werden sowohl nach den Angaben von V. Kohlschütter und H. Rossi [2]), sowie von O. Brunck [3]) durch Hydrosulfit zu Uranosalzen reduziert. Fügt man zur gelben Lösung von Uranylacetat oder -nitrat Hydrosulfit, so erhält man einen graugrünen Niederschlag von Uranosulfat.

Mangan. Manganosalze werden durch Hydrosulfit (Potentiallage) nicht verändert. Permanganat wird in saurer wie in neutraler Lösung augenblicklich zu Manganosalz reduziert. In alkalischer Lösung tritt Abscheidung von Superoxyd ein.

Eisen. Ferrisalze werden durch Hydrosulfit augenblicklich zu Ferrosalzen reduziert [4]). Erwärmt man eine neutrale Ferrosalzlösung mit Hydrosulfit, so scheidet sich schwarzes Schwefeleisen ab.

Nickel. Aus neutraler oder ammoniakalischer Nickelsalzlösung wird durch Hydrosulfit Nickelsulfür abgeschieden.

---

[1]) K. Jellinek, Z. f. Elektrochem. l. c.

[2]) Ber. **34**, 1472 (1901).

[3]) Ann. **336**, 291 (1904).

[4]) Mohr, Z. f. analyt. Chem. **12**. 138 (1873), vgl. auch Teil I, S. 10 sowie weiter unten.

Kobalt. Kobalt verhält sich gegen Hydrosulfit wie Nickel (Abscheidung von Sulfid).

Zink. Neutrale Zinklösung wird durch Zusatz von etwas Hydrosulfit nicht verändert. Bei einem Ueberschuss von Hydrosulfit und Kochen scheidet sich ein weißer Niederschlag von Schwefelzink ab, wahrscheinlich nach der Reaktion:

$$ZnS_2O_4 + 2Na_2S_2O_4 = ZnS + 2Na_2S_2O_5 + SO_2.$$

Dieselbe Reaktion erfolgt auch in essigsaurer Lösung.

Cadmium. Bei Zusatz von Hydrosulfit zu einer neutralen, verdünnten Cadmiumsulfatlösung tritt keine Veränderung ein. Aus konzentrierteren Lösungen beider Substanzen entsteht nach wenigen Augenblicken ein weißer kristalliner Niederschlag, der ein Doppelsalz von Cadmiumhydrosulfit und Natriumhydrosulfit darstellt (siehe weiter unten). Gibt man zu einer schwach angesäuerten Lösung von Cadmiumsulfat Hydrosulfit, so scheidet sich Cadmiumsulfid ab. Es dürfte sich wohl intermediär Cadmiumhydrosulfit bilden, das aber sogleich in Cadmiumsulfit und Cadmiumthiosulfat zerfällt. Dies letztere zersetzt sich leicht unter Abscheidung von Cadmiumsulfid; doch formuliert Brunck die Reaktion nach der Gleichung:

$$CdSO_4 + 3Na_2S_2O_4 = CdS + Na_2S_2O_4 + 2Na_2S_2O_5 + SO_2$$

oder nach:

$$CdSO_4 + 3H_2S_2O_4 = CdS + H_2SO_4 + 2H_2SO_3 + 3SO_2.$$

Zinn. Fügt man zu einer ziemlich konzentrierten, schwach salzsauren Lösung von Zinnchlorür eine 10%ige Lösung von Hydrosulfit, so scheidet sich ein weißer, voluminöser Niederschlag ab, der rasch kristallinisch wird und sich im Ueberschuß des Fällungsmittels mit Leichtigkeit wieder löst. Es scheidet sich offenbar das Zinnsalz der hydroschwefligen Säure ab, das mit überschüssigem Natriumhydrosulfit ein leicht lösliches Doppelsalz bildet, doch ist dieses Zinnhydrosulfit offenbar sehr leicht zersetzlich, da nur Produkte mit wechselndem Gehalt an Zinn und Schwefel erhalten werden. Versetzt man eine verdünnte Zinnchlorürlösung mit Hydrosulfit, so scheidet sich bald Zinnsulfür aus, welches das Endprodukt der Zersetzung des primär gebildeten Zinnhydrosulfits ist.

Aus der Lösung von vierwertigen Zinnsalzen fällt Hydrosulfit vollständig das Zinn als gelbes Zinnsulfid aus.

Blei. Setzt man Hydrosulfit zu neutralen Bleisalzlösungen, so entsteht sofort ein gelblichweißer Niederschlag, der rasch rot, braun und schließlich schwarz wird. Vermutlich entsteht primär ein schwer

lösliches, sehr unbeständiges Bleisalz der hydroschwefligen Säure, das rasch in Bleisulfid übergeht. Die Fällung des Bleis ist eine vollständige.

Quecksilber. Setzt man zu einer verdünnten Lösung von Merkurinitrat Hydrosulfit, so erhält man nach Jul. Meyer l. c. eine dunkelbraune Lösung von Quecksilberhydrosol, aus der sich aber bald metallisches Quecksilber abscheidet, was wohl auf die Anwesenheit des Natriumsulfits zurückzuführen ist. In konzentrierteren Lösungen, und zwar sowohl in neutralen wie sauren, wird bei genügenden Mengen von Hydrosulfit alles Quecksilber sehr rasch in metallischer Form abgeschieden. Doch wird letzteres durch überschüssiges Hydrosulfit leicht in Quecksilbersulfid verwandelt.

Kupfer. Kupfersalze werden bekanntlich in ammoniakalischer Lösung durch Hydrosulfit zunächst zu Kuprosalz und dann zu metallischem Kupfer reduziert. Kupferwasserstoff, der in Wasser unlöslich ist, tritt weder nach den Untersuchungen Jul. Meyers noch denen O. Bruncks auf. Wendet man sehr verdünnte neutrale Kupferlösungen an, so erhält man nach kürzerer oder längerer Zeit eine prachtvolle rote Lösung von kolloidalem Kupfer. Fügt man zu einer konzentrierteren, neutralen Kupfersulfatlösung tropfenweise Hydrosulfit, so ruft bereits der erste Tropfen einen rotbraunen Niederschlag hervor. Es geht also die Reduktion gleich von Anfang an über die Oxydulstufe hinaus bis zum metallischen Kupfer. Bei einem Ueberschuß an Hydrosulfit bildet sich leicht schwarzes Schwefelkupfer, vielleicht nach den Gleichungen:

$$CuSO_4 + Na_2S_2O_4 = Cu + Na_2SO_4 + 2SO_2$$
$$Cu + 2Na_2S_2O_4 = CuS + Na_2S_2O_5 + Na_2SO_3.$$

Kupferchlorid wird durch Hydrosulfit zuerst vollständig zu Chlorür reduziert, durch einen Ueberschuß an Hydrosulfit findet langsam Umwandlung in metallisches Kupfer statt.

Silber. Fügt man zu einer sehr verdünnten Silbernitratlösung einige Tropfen Hydrosulfitlösung, so bekommt man dunkelbraunes Silberhydrosol, das viel beständiger als das des Kupfers ist. Aus konzentrierteren Lösungen von Silbersalzen wird sofort ein schwarzgrauer Niederschlag von metallischem Silber abgeschieden. Die Fällung ist vollständig. Nach O. Brunck soll der Niederschlag stets schwefelhaltig sein, was im Widerspruch zu den Angaben von Seyewetz und Bloch[1]) steht.

[1]) Bull. Soc. Chim. (3) **35**, 293—297 (1906).

Gold. Setzt man zu sehr verdünnten Goldlösungen etwas Hydrosulfit[1]), so bildet sich eine purpurrote Lösung des Goldhydrosols. Bei einem Ueberschuß des Hydrosulfits scheidet sich rasch Metall ab.

Platin. Bei Zusatz von Hydrosulfit zu einer mäßig verdünnten Platinchloridlösung tritt ein Umschlag der gelben Farbe in die dunkelrote des Platinchlorürs ein. Es liegt aber wohl keine Lösung des Platinhydrosols vor, da auf keinerlei Weise, z. B. durch Zusatz von Elektrolyten, Metallabscheidung herbeigeführt werden kann.

Palladium. Palladiumsalze werden in neutraler und saurer Lösung durch Hydrosulfit sofort zu Metall reduziert. Der Niederschlag enthält stets etwas Palladiumsulfür. Die Fällung ist vollständig.

Verwendung des Natriumhydrosulfits in der anorganischen Analyse.

Während über die Methoden, die zur Analyse des Hydrosulfits selbst dienen, bereits in Teil I, S. 4 ff. berichtet wurde, soll jetzt die Verwendbarkeit des Hydrosulfits zur Analyse anderer Substanzen erörtert werden.

1. Qualitative Analyse und Gewichtsanalyse.

Die Verwendbarkeit des Hydrosulfits zur qualitativen und Gewichtsanalyse ist von O. Brunck l. c. näher untersucht worden. Das Hydrosulfit kann zur Reduktion von Lösungen von seleniger Säure vorteilhafter als schweflige Säure Verwendung finden, da die Reduktion eine schnelle und vollständige ist. Dasselbe gilt für die Reduktion des Tellurs in Gestalt von telluriger Säure und Tellursäure.

Da Arsenverbindungen mit Hydrosulfit, ob sie nun in Form von Arsentrichlorid oder von Arsensäure vorliegen, sehr rasch das ganze Arsen in metallischer Form, resp. teilweise mit Arsentrisulfid verunreinigt, abscheiden, so ist Hydrosulfit sehr geeignet, Lösungen von bedeutenden Arsenmengen rasch zu befreien, zumal der Niederschlag sehr dicht ist und leicht ausgewaschen werden kann. Doch ist die Fällung nicht ganz vollständig.

Aus einer Wismutlösung, die nicht mehr freie Säure enthält, als zur Vermeidung von basischem Nitrat notwendig ist, läßt sich das Wismut, dem nur wenig Wismutsulfid beigemengt ist, quantitativ in Metallform abscheiden. Man muß den ausgewaschenen Niederschlag wieder in Salpetersäure lösen und das Wismut mit Ammonkarbonat

[1]) Gröger, Z. f. angew. Chem. **1897**, 152.

fällen oder elektrolytisch abscheiden. Gegenüber dem Schwefelwasserstoff bietet also Hydrosulfit in analytischer Hinsicht keine besonderen Vorzüge, außer bei der Trennung von Zink. Diese kann bekanntlich durch einmalige Fällung mit Schwefelwasserstoff nicht erreicht werden, da sie wegen der Löslichkeit des Schwefelwismuts in Säuren nur aus schwachsaurer Lösung erfolgen darf, wobei stets auch etwas Zink gefällt wird. Das mit Hydrosulfit gefällte Wismut ist aber stets zinkfrei, wie folgende Zahlen Bruncks zeigen:

1. Angewandt: { 0,1624 g Bi / 0,20 „ Zn } gefunden: 0,1807 g Bi_2O_3 = 0,1620 g Bi

2. „ { 0,3248 g Bi / 0,20 „ Zn } „ 0,3624 g Bi_2O_3 = 0,3249 g Bi.

Die rotviolette Färbung, die beim Zusatz von Hydrosulfit zu neutralen oder schwachsauren vierwertigen Titanlösungen auftritt, kann nach R. Fresenius[1]) zum Nachweis des Titans Verwendung finden. Mit Hilfe dieser Färbung lassen sich noch 0,02 mg Titandioxyd in 1 ccm erkennen. Sie ist daher fast ebenso scharf als die mit Wasserstoffsuperoxyd.

Nickel kann aus neutraler, ammoniakalischer oder essigsaurer Lösung quantitativ durch Hydrosulfit ausgefällt werden. Aus mineralsaurer Lösung aber wird es nicht gefällt, was man zur Trennung des Nickels von Kupfer verwenden kann. Für gewöhnlich wird bei der Analyse die Trennung der beiden Metalle durch Schwefelwasserstoff oder auf dem Wege der Elektrolyse bewirkt. Wenn aber z. B. Zink anwesend ist oder es sich darum handelt, sehr große Mengen Kupfer von wenig Nickel zu trennen oder kleine Kupfermengen aus größeren Volumina Nickellaugen zu entfernen, so ist die Verwendung des Hydrosulfits vorteilhaft. Dies zeigen folgende von O. Brunck mitgeteilten Versuche:

Tabelle 11.

1. Angewandt: { 0,1282 g Kupfer / 0,0693 „ Nickel }	gefunden:	0,1279 g Kupfer	0,0694 g Nickel
		0,1280 „ „	0,0693 „ „
		0,1279 „ „	0,0696 „ „
2. „ { 0,0256 g Kupfer / 10 g $NiSO_4.7H_2O$ }	„	0,0253 „ „	
		0,0255 „ „	
		0,0259 „ „	
3. „ { 0,0256 g Kupfer / 50 g $NiSO_4.7H_2O$ }	„	0,0254 „ „	
		0,0254 „ „	
		0,0253 „ „	

[1]) Z. f. analyt. Chem. **24**, 410 (1885).

Das Kupfer wurde aus mineralsaurer Lösung mit Hydrosulfit niedergeschlagen, der Niederschlag in wenig Salpetersäure gelöst und elektrolysiert. Die entkupferte, elektrolysierte Lösung war in allen Fällen völlig frei von Nickel. Die Fällung des Kupfers erfolgt am besten aus schwach saurer Lösung mit einem möglichst geringen Ueberschuß an Hydrosulfit, da sonst dem Kupfer viel Schwefelkupfer beigemengt ist.

Ebenso kann das Hydrosulfit vorteilhaft Verwendung finden, wenn es sich darum handelt, Cadmium von Zink zu trennen. Bei Anwendung von Hydrosulfit ist nach einer einmaligen Fällung die Trennung der beiden Metalle vollständig, während die Fällung durch Schwefelwasserstoff bekanntlich wiederholt werden muß, um Schwefelcadmium frei von Zink zu erhalten.

In Umkehrung der Orloffschen Methode[1]) zur Analyse des Hydrosulfits kann letzteres natürlich auch dazu verwendet werden, um den Gehalt von Lösungen an Quecksilber zu bestimmen. Da die Abscheidung des letzteren Metalles quantitativ bei gewöhnlicher Temperatur auch bei Gegenwart freier Säure erfolgt, so kann man in manchen Fällen das Hydrosulfit mit Vorteil zur Trennung des Quecksilbers von anderen, unter diesen Bedingungen nicht fällbaren Metallen verwenden.

Die Fällung des Kupfers aus neutraler oder saurer Lösung mit Hydrosulfit kann dann mit Vorteil angewandt werden, wenn größere Mengen desselben rasch quantitativ abgeschieden werden sollen. Da Eisen, Zink, Nickel und Kobalt aus saurer Lösung durch Hydrosulfit nicht gefällt werden, das Zink auch ganz und gar nicht in den Kupferniederschlag eingeht, wie dies bei der Fällung mit Schwefelwasserstoff der Fall ist, so eignet sich das Hydrosulfit besonders zur Bestimmung des Kupfers bei Gegenwart der genannten Metalle, wie folgende Zahlen zeigen:

Tabelle 12.

1.	Angewandt:	0,1242 g Kupfer 0,2523 „ Zink	gefunden:	0,1244 g Kupfer
2.	„	0,1242 „ Kupfer 0,1175 „ Nickel	„	0,1240 „ „
3.	„	0,0993 „ Kupfer 0,2523 „ Zink 0,1493 „ Kobalt	„	0,0992 „ „
4.	„	0,1242 „ Kupfer 0,2523 „ Zink 0,1175 „ Nickel	„	0,1245 „ „

[1]) Siehe Teil I, S. 15.

Da das durch Hydrosulfit niedergeschlagene Kupfer stets etwas Sulfid enthält, führt man es durch Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrom in das Sulfür über, wie dies bei 1 und 2 geschehen ist, oder man löst es in Salpetersäure auf und scheidet es elektrolytisch ab, wie dies bei 3 und 4 durchgeführt wurde.

Silber läßt sich nach Seyewetz[1]) mit Hydrosulfit quantitativ aus seinen Lösungen abscheiden, ohne daß Sulfid auftritt.

Da Goldlösungen bei Zusatz von nur sehr wenig Hydrosulfit sich infolge von Bildung des Goldhydrosols intensiv purpurrot färben, so kann man diese Färbung zum Nachweis von Gold selbst in sehr verdünnten Lösungen verwenden. Durch progressive Verdünnung einer 0,1 %igen Lösung hat Brunck verschieden konzentrierte Goldlösungen hergestellt und diese in engen Reagenzzylindern mit wenigen Tropfen einer sehr stark verdünnten Hydrosulfitlösung versetzt. Es zeigten sich folgende Verhältnisse:

Tabelle 13.

Konzentration	
1 : 1000	Dunkel purpurrote Lösung, auch in dünner Schicht völlig undurchsichtig.
1 : 10000	Purpurrote Färbung; in 14 cm hoher Schicht undurchsichtig.
1 : 100000	Rosafärbung; auch in 1 cm dicker Schicht deutlich erkennbar.
1 : 200000	In dünner Schicht kaum erkennbare Färbung; in 14 cm hoher Schicht Rosafärbung.
1 : 500000	In 14 cm hoher Schicht schwache, aber deutliche Rosafärbung.
1 : 1000000	Farblos.

Die Empfindlichkeit der Reaktion ist also sehr groß.

Eine Lösung, die im Liter 100 mg Platin enthält und nur ganz schwach gelb gefärbt ist, gibt beim Erwärmen mit einigen Tropfen Hydrosulfitlösung nach Abscheidung und Wiederlösung von etwas Schwefel eine rotgelbe Färbung, so daß die Flüssigkeit in einer mehrere Zentimeter dicken Schicht noch rot erscheint. Selbst eine Lösung, welche im Liter nur 10 mg Platin enthält, gibt bei derselben Behandlung in 10 cm dicker Schicht eine deutliche rotgelbe Färbung. Man kann so Platin leicht neben Gold nachweisen. Versetzt man die Gold und Platin enthaltende Lösung mit überschüssigem Hydrosulfit und erwärmt, so scheidet sich das Gold in metallischer Form ab, während bei Anwesenheit von Platin die Flüssigkeit gelb bis rot gefärbt ist.

Auch zur Bestimmung der Halogene in Chloraten, Bromaten und Jodaten leistet das Hydrosulfit gute Dienste. H. Bollenbach[2]) re-

[1]) Siehe Teil I, S. 14.

[2]) Chem.-Ztg. **32**, 146 (1908).

duziert sie in heißer, alkalischer Lösung mit Hydrosulfit zu Chloriden, Bromiden und Jodiden, in denen das Halogen dann auf die übliche Weise mit Silbernitrat gefällt werden kann.

2. Maßanalyse.

Ueber Apparaturen zur Verwendung des Hydrosulfits in der Maßanalyse vgl. Anmerkung S. 2.

Die in Teil I, S. 4 beschriebenen Methoden können natürlich auch umgekehrt werden und zur maßanalytischen Bestimmung der betreffenden Stoffe mit Hydrosulfit Verwendung finden. So z. B. ist die Bestimmung des Kupfers mit Hydrosulfit nach Bernthsen[1]) den sonst üblichen maßanalytischen Kupferbestimmungen nach Parkes (Zyankaliummethode), Volhard (Fällung als Kupferrhodanür) und der Titration mit Natriumthiosulfat nach Zusatz von Jodkalium nach einer Mitteilung H. Bollenbachs überlegen.

Des weiteren kann Hydrosulfit in der Maßanalyse gut zur Eisenbestimmung verwendet werden, was eine Umkehrung der Reaktion Teil I, S. 10 ist. Eine Ferrilösung, welche höchstens eine Temperatur von 30° haben darf, wird mit Schwefelsäure angesäuert. Bei einem Gehalt von Salzsäure und Gelbfärbung durch undissoziiertes Ferrichlorid gibt man verdünnte Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Färbung zu. Dann fügt man einige Tropfen Rhodankali als Indikator zu und reduziert das Ferrisalz mit oder ohne Gegenwart von Luft durch Zufließenlassen von eingestellter Hydrosulfitlösung. Den Farbenumschlag kann man durch Zusatz von etwas Indigo verschärfen. Gegenwart von organischen Substanzen, wie Essigsäure, Weinsäure, Glyzerin, der Metalle der Schwefelammoniumgruppe, Kobalt, Nickel, Aluminium, Zink, Mangan, Chrom — wenn ihre Lösungen nicht zu stark gefärbt sind — üben keinen störenden Einfluß aus. Bei Anwesenheit von Fluorwasserstoff versagt die Methode, ebenso bei Gegenwart von Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe, welche durch Hydrosulfit gefällt werden. Diese Metalle müssen erst durch Schwefelwasserstoff entfernt und das Ferrosalz dann wieder durch Kaliumpermanganat oxydiert werden. Die Reaktionsgleichung, die der Methode zugrunde liegt, ist bekanntlich:

$$Na_2S_2O_4 + Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 = 2FeSO_4 + 2NaHSO_4 + 2SO_2.$$

Die folgenden Zahlen zeigen, daß der Luftabschluß für die

[1]) Ber. **13**, 2277—2283 (1880).

Methode nicht wesentlich ist, wenn man die Spitze der Hydrosulfitbürette in die Eisenlösung selbst eintauchen läßt:

Tabelle 14.

0,2400 g	Eisenammoniakalaun	verbrauchten	bei	Luftabschluß	15,2	ccm	$Na_2S_2O_4$
0,2400 „	„	„	„	Luftzutritt	15,2	„	„
0,3600 „	„	„	„	Luftabschluß	22,8	„	„
0,3600 „	„	„	„	Luftzutritt	22,8	„	„

Die Temperatur der Eisenlösung darf 30° C. nicht überschreiten. Die Brauchbarkeit der Methode zeigen folgende Zahlen Bollenbachs:

Tabelle 15.

Analysen mit einer Natriumhydrosulfitlösung, von der 1000 ccm = 0,6364 g Fe_2O_3 äquivalent waren:

Angewandte Fe_2O_3	Verbrauchte $N_2S_2O_4$	Gefunden Fe_2O_3	Gefunden Fe_2O_3
g	ccm	g	in %
0,0007	1,1	0,0007	100
0,0035	5,5	0,0035	100
0,0077	12,1	0,0077	100
0,0175	27,6	0,01756	100,3
0,0238	37,5	0,02386	100,3
0,0287	45	0,0286	99,8

Ebenso gute Resultate werden auch mit konzentrierteren Hydrosulfitlösungen erhalten.

Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs mit Hydrosulfit.

Schon bald nach der Isolation des unreinen Hydrosulfithydrats hat Schützenberger eine Methode zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs vermittels Hydrosulfit ausgearbeitet. Eine Sauerstoffbestimmungsmethode für Wasser ist für das Studium von biologischen und von fermentativen Erscheinungen sehr wichtig. In seiner ersten Publikation[1]) bestimmte Schützenberger den Sauerstoff direkt durch Einwirkung auf eine Hydrosulfitlösung bekannten Titers. Zu diesem Zwecke wurde die Hydrosulfitlösung in einer Wasserstoff- oder Leuchtgasatmosphäre mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung bis zur Entfärbung eingestellt. Da hierbei das Kupfersulfat in Kupro-

[1]) Schützenberger und Gerardin, Compt. rend. **75**, 879 (1872).

sulfat übergeführt wird, so entspricht 1 ccm der bekannten Kupfersulfatlösung einer bestimmten Menge Sauerstoff, und somit ist auch das Sauerstoffäquivalent für die Hydrosulfitlösung gegeben. Zur Ausführung der eigentlichen Bestimmung wurde eine bestimmte Quantität des zu analysierenden Wassers mit einigen Tropfen einer Lösung von Anilinblau (Bleu anilin soluble de M. Coupier) versetzt und in einer indifferenten Gasatmosphäre Hydrosulfit bis zur Entfärbung zufließen gelassen. Die dabei sich abspielende Reaktion formulierte Schützenberger nach der Gleichung:

$$NaHSO_2 + O = NaHSO_3.$$

In einer zweiten Abhandlung[1]) stellte jedoch Schützenberger alsbald fest, daß von 1 Mol. Hydrosulfit doppelt so viel freier Sauerstoff gebunden wird, als zu seiner Oxydation zu Bisulfit erforderlich ist. Dies konnte leicht in der Weise festgestellt werden, daß einmal der im Wasser enthaltene Sauerstoff direkt herausgepumpt wurde, das andere Mal mit Hilfe einer mit Kupfersulfat eingestellten Hydrosulfitlösung gemessen wurde. Damit Sauerstoff nicht in die indifferente Wasserstoffatmosphäre hineindiffundierte, setzte Schützenberger dem zu analysierenden Wasser einen Ueberschuß an Hydrosulfit zu und titrierte denselben mit Hilfe einer bekannten Indigolösung zurück. Die Herstellung der verwendeten Hydrosulfitlösung nimmt Schützenberger bereits in der in Frage stehenden Abhandlung in der Weise vor, daß er auf eine konzentrierte Bisulfitlösung Zinkschnitzel wirken läßt und dann alle Verunreinigungen mit Hilfe von Kalk entfernt. Wie bereits oben des näheren auseinandergesetzt wurde, ist aber die Einwirkung des freien Luftsauerstoffs auf Hydrosulfit keine ganz einfach verlaufende Reaktion, indem dabei auch Wasserstoffsuperoxyd entsteht und Nebenreaktionen eintreten können. Schützenberger verbesserte deswegen alsbald seine Methode[2]), indem er Indigweiß als Sauerstoffüberträger anwendete. Er versetzte eine größere Quantität gut ausgekochten Wassers mit einer beliebigen größeren Menge von Indigolösung unter einer indifferenten Gasatmosphäre und reduzierte sie mit Hilfe einer mit Kupfersulfat genau eingestellten Hydrosulfitlösung zu Indigweiß. Sodann ließ er eine abgemessene Quantität des zu analysierenden Wassers unter sorgfältigem Luftausschluß zu der auf 50° erwärmten Indigweißlösung fließen, wobei sofort Blaufärbung infolge der Oxydation des Indigweiß durch den in Wasser gelösten

[1]) Bull. Soc. Chim. (2) **19**, 152—156 (1873).
[2]) Bull. Soc. Chim. (2) **20**, 145—159 (1873).

Sauerstoff eintritt. Das Indigblau wird dann bis zur Entfärbung mit Hydrosulfitlösung zurücktitriert. Man hat bei der Ausführung der Methode, wie Schützenberger betont, darauf zu achten, daß erstens die Hydrosulfitlösung schwach alkalisch oder neutral ist, daß zweitens eine Temperatur von 50° innegehalten wird und daß drittens der indifferente Gasstrom während der Oxydation des Indigweiß ein ganz schwacher ist, damit kein Luftsauerstoff in die Wasserstoffatmosphäre hinausdiffundiert. Verfährt man in der von Schützenberger angegebenen Weise, so findet man die ganze, in Wasser gelöste freie Sauerstoffmenge. Wenn man aber den Sauerstoff in saurer Lösung oder bei Zimmertemperatur auf das Indigweiß einwirken läßt, so findet man nicht den gesamten Sauerstoff, sondern nur die Hälfte. Dies kommt wieder daher, daß bei der Oxydation des Indigweiß durch freien Sauerstoff Wasserstoffsuperoxyd entsteht nach der Gleichung:

Indigweiß

$$\text{Indigo}\begin{cases}\text{H} & \text{OH}\\ & +\\ \text{H} & \text{OH}\end{cases}\begin{matrix}\text{H}\leftarrow\text{O}\\ +\,|\\ \text{H}\leftarrow\text{O}\end{matrix} \rightarrow \text{Indigo} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2.$$

Auch hier hat man es wieder mit einem indirekten Autoxydationsvorgang zu tun, wobei das Indigweiß der Pseudoautoxydator ist. Schon Schönbein[1]) machte darauf aufmerksam, daß bei der Oxydation des Indigweiß an der Luft Wasserstoffsuperoxyd entsteht. In neuerer Zeit hat Manchot[2]) direkt festgestellt, daß bei der Oxydation von Indigweiß in alkalischer Lösung durch Luftsauerstoff Wasserstoffsuperoxyd entsteht, während für saure Lösung dieser Nachweis von Wangerin und Vorländer[3]) erbracht wurde. Indigo wurde von ihnen in stark saurer Lösung durch Hydrosulfit entfärbt und dann das entstandene Indigweiß durch atmosphärischen Sauerstoff geblaut und die Lösung vollständig von der schwefligen Säure befreit. Die vom ausgeblasenen Farbstoff abfiltrierte Flüssigkeit gab mit Jodkaliumlösung und Chloroform geschüttelt eine violette Färbung des Chloroforms, die allmählich zunahm.

Bei der Schützenbergerschen Methode wird das bei der Oxydation mit Indigweiß entstehende Wasserstoffsuperoxyd durch die erhöhte Temperatur und die schwache Alkalität der Lösung zersetzt und somit zur oxydierenden Wirkung gebracht. Tiemann und

---

[1]) J. f. prakt. Chem. **81**, 16 (1880).

[2]) W. Manchot und J. Herzog, Liebigs Ann. **316**, 318—330 (1901).

[3]) Z. f. Farben- u. Textilind. **1**, 441 (1902).

Preuße[1]) haben die Methode von Schützenberger und Risler mit der direkten gasvolumetrischen Methode zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs (Bunsen) und mit der Mohrschen Methode[2]) verglichen. Nach der Mohrschen Methode wirkt der Sauerstoff auf eine bekannte Quantität Ferrohydroxyd oxydierend ein; seine Menge wird dann durch Auflösen des Hydroxyds in Schwefelsäure und Rücktitration mit Kaliumpermanganatlösung bestimmt. Bei Tiemann und Preuße finden sich die für die einzelnen Methoden geeigneten Apparaturen und auch die verschiedenen Operationen eingehend beschrieben. Die genannten Autoren haben außerdem die nach den drei Methoden erhaltenen Resultate für die Analyse des in Wasser gelösten Sauerstoffs vergleichend zusammengestellt. So ergaben sich in 1 Liter Wasser folgende reduzierte Mengen Sauerstoff.

Tabelle 16.

Wasser	nach der gasvolumetrischen Methode	nach Schützenberger und Risler	nach Mohr
Nr. I (das Wasser mit Luft gesättigt)	6,66 ccm	6,85 ccm	5,26 ccm
Nr. II	3,44	4,00	2,80
Nr. III	3,76	3,68	—
Nr. IV	6,32	6,20	5,10
Nr. V	2,56	2,70	1,12
Nr. VI	3,25	3,80	2,35
Nr. VII	5,81	6,25	4,92

Wie man sieht, bleiben die nach Mohr ermittelten Werte stets erheblich hinter den Resultaten der beiden anderen Methoden zurück. Im allgemeinen liefert das gasvolumetrische Verfahren unzweifelhaft die absolut richtigsten Resultate. Das Verfahren von Schützenberger und Risler ist aber jedenfalls sehr einfach, und das Endresultat läßt sich aus den beobachteten Werten leicht und schnell berechnen, so daß diese Methode am meisten zu empfehlen ist, wenn man nacheinander und in kurzer Zeit eine größere Anzahl von Sauerstoffbestimmungen in Wasser auszuführen hat. Auch Tiemann und Preuße machen besonders darauf aufmerksam, daß die angewendeten Lösungen eine schwach alkalische Reaktion zeigen müssen, daß die Temperatur der Flüssigkeit nicht unter 40° sinken darf, damit das

[1]) Ber. **10**, 1282 (1877); **12**, 1774 (1879).
[2]) Z. f. analyt. Chem. **12**, 138 (1873).

bei der Oxydation des Indigweiß primär gebildete Wasserstoffsuperoxyd auch sicher zerlegt wird. Bernthsen[1]) hat, wie bereits früher erwähnt, durch Einführung des Indigos als Indikator bei der Einstellung von Hydrosulfitlösungen mit Kupfersulfat auch die Methodik der Sauerstoffanalyse verbessert, da auch bei dieser eine genaue Einstellung der Hydrosulfitlösung erforderlich ist, und reiner Indigo bis vor kurzem schwer erhältlich war. Die Resultate von Tiemann und Preuße stehen im Widerspruch mit denen von König und Mutschler[2]) resp. König und Krauch[3]). Da König und Krauch die von Schützenberger betonten Vorsichtsmaßregeln nicht strenge innehielten, so kamen sie mit der Schützenbergerschen Methode zu niedrigeren Werten, als mit der von Bunsen und Mohr. König und Krauch haben in ausführlicher Weise, analog wie Tiemann und Preuße, die Apparaturen und Operationen zur Sauerstoffanalyse nach Bunsen, Mohr, sowie Schützenberger und Risler veröffentlicht. Sie fanden pro Liter Wasser folgende Anzahl Kubikzentimeter Sauerstoff unter Normalbedingungen gemessen:

Tabelle 17.

	Bunsen	Mohr	Schützenberger
I. Destilliertes Wasser mit Luft geschüttelt, Temp. 14 und 16° C.	Temp. 14° C. 14° C. 17° C. 6,89 6,84 6,45 Mittel = 6,73 ccm O	10,5 9,8 Mittel = 10.1 ccm O	a) b) 5,1 5,2 Mittel = 5,15 ccm O
II. Destilliertes Wasser mit Luft geschüttelt, Temp. 14 und 17° C.	Temp. 19° C. 15° C. 15° C. 8,18 8,08 8,85 Mittel = 8,37 ccm O	Mittel = 8,4 ccm O	Temp. 17° C. Mittel mehrerer übereinstimmender Versuche = 5.2 ccm O
III. Destilliertes Wasser, 2 Stunden Luft durchgeleitet, Temp. 14—15° C.	a) b) c) 8,58 8,63 7.60 Mittel = 8,27 ccm O	8.8 8,8 8.3 Mittel = 8,6 ccm O	Mittel mehrerer übereinstimmender Versuche = 5,2 ccm O
IV. Destilliertes Wasser, 6 Stunden Luft durchgeleitet, Temp. 15° C.	a) b) 7,74 7,38 Mittel = 7,56 ccm O	9,3 8,9 9,1 Mittel = 9,1 ccm O	5,2 5,3 5,3 Mittel = 5,3 ccm O

[1]) Ber. **13**, 2277 (1880).
[2]) Ber. **10**, 2017 (1877).
[3]) Z. f. analyt. Chem. **19**, 259—282 (1880).

Aus diesen Zahlen schließen König und Krauch, daß die Mohrsche Methode der Sauerstoffbestimmung in Wasser durchweg zu hohe Resultate, die Schützenbergersche Methode aber zu niedrige Resultate liefert. König und Krauch vermuten, daß sich eventuell ein Teil des bei der Oxydation von Indigweiß gebildeten Wasserstoffsuperoxyds der Einwirkung auf die hydroschweflige Säure entzieht. Nun ist aber von Roscoe und Lunt[1]) gezeigt worden, daß durch Diffusion von Sauerstoff in die indifferente Wasserstoffatmosphäre leicht Sauerstoffverluste und somit zu niedrige Sauerstoffgehalte gefunden werden können. Da sowohl Schützenberger als auch Tiemann und Preuße während der eigentlichen Sauerstoffbestimmung den Wasserstoff nur ganz langsam durch die Apparatur resp. die Lösung streichen lassen, König und Krauch dagegen kontinuierlich einen starken Wasserstoffstrom hindurchschicken, so erklären sich vielleicht daher die gefundenen Differenzen.

Die Schützenbergersche Methode ist endlich noch in neuerer Zeit von A. Wangerin und D. Vorländer[2]) wesentlich vereinfacht worden. Diese beiden Forscher arbeiteten zum Unterschied von Schützenberger nicht im Wasserstoffstrom bei 45 bis 50° in alkalischer Lösung, sondern im Leuchtgasstrom bei Zimmertemperatur in saurer Lösung. Unter diesen Bedingungen erhält man dann nur die Hälfte des Sauerstoffgehalts, der sich aus dem Absorptionskoeffizienten des Sauerstoffs in Wasser sowie durch Titration nach Schützenberger und Risler ergibt. Die beiden genannten Autoren verwenden zur Titration eine 0,1%ige Lösung von reinem Indigo und eine mit reinem Indigo eingestellte[3]) Hydrosulfitlösung. Es wird ein abgemessenes Volumen der 0,1%igen schwefelsauren Indigolösung mittels Hydrosulfit bis zur Entfärbung reduziert, sodann 100 bis 200 ccm des zu untersuchenden Wassers hinzugegeben, wobei die eine Hälfte des Sauerstoffs Indigblau, die andere Hälfte Wasserstoffsuperoxyd bildet und schließlich das gebildete Indigblau durch Titration mit Hydrosulfit ermittelt. Die Versuchsresultate werden durch folgende Zahlen illustriert:

Tabelle 18.

Gefunden in 1000 ccm destilliertem Wasser von Zimmertemperatur bei mittlerem Barometerstand:

1. Durch Titration in alkalischer Lösung in der Wärme nach Schützenberger-Risler (H^2-Strom) im Mittel . 0,00878 g Sauerstoff

[1]) Ber. **22**, 2717 (1889).
[2]) Z. f. Farben- u. Textilind. **1**, 439—442 (1902).
[3]) A. Wangerin und D. Vorländer, Z. f. Farben- u. Textilind. **1**, 281 (1902).

2. Durch Titration in saurer Lösung bei Zimmertemperatur (Leuchtgasstrom) im Mittel . . . . . 0,00447 g Sauerstoff
3. Nach Bunsen berechnet . . . . . 0,00858 „ „

Tabelle 19.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Bezeichnung des Wassers	Temperatur	Barometerstand mm	Für je 100 ccm Wasser Verbrauch an Hydrosulfit ccm	Faktor	$\frac{n}{1}$ Hydrosulfit in ccm	Gefunden Sauerstoff in 1000 ccm Wasser g	ccm	Für mit Luft gesättigtes Wasser berechnet ccm nach Bunsen	nach Winkler
Destilliertes Wasser am 30. Juli 1901 .	21°	765	2,30	0,02427	0,0558	0,00892	5,70	5,90	6,23
Dasselbe Wasser nach 6stündigem Stehen	23°	765	2,40	0,02403	0,0590	0,00944	5,97	5,84	5,98
Dasselbe Wasser am 31. Juli	22°	764	2,50	0,02261	0,0565	0,00904	5,73	5,87	6,10
Dasselbe Wasser am 31. Juli wiederholt durchgeschüttelt .	22°	764	2,55	0,02261	0,0577	0,00922	5,85	5,87	6,10
Dasselbe Wasser am 1. August	23°	757	2,20	0,02626	0,0578	0,00924	5,78	5,84	5,98

Daß Wasserstoffsuperoxyd in geringer Konzentration weder das Indigweiß noch das Hydrosulfit oxydiert, solange die verwendete Lösung sauer ist, also H_2O_2 auch nicht die Sauerstoffbestimmung im Wasser stört, zeigten Wangerin und Vorländer in folgender Weise:

Sie entfärbten eine neutrale Indigokarminlösung mit einer eingestellten Hydrosulfitlösung (Ueberführung in Indigweiß) und setzten einmal neutrale und ein andermal stark saure Wasserstoffsuperoxydlösung zu, wobei das Indigweiß unter Einwirkung des im Wasser gelösten Sauerstoffs zum größeren oder geringeren Teile in Indigblau übergeht. Das gebildete Indigblau wurde mit Hydrosulfit zurücktitriert. Außerdem wurden das Wasser und die Schwefelsäure, die zur Verdünnung der verwendeten 0,02%igen Wasserstoffsuperoxydlösung dienten, mit Indigweiß als Sauerstoffüberträger nach der geschilderten Methode titriert. Aus den nachstehenden Zahlen geht hervor, daß bei dem Vorhandensein von überschüssiger Säure das Wasserstoffsuperoxyd auf den Titer weder bei 17° noch bei 50° von irgend wesentlichem

Einfluß ist, während in der neutralen bzw. schwach alkalischen Lösung bei beiden Temperaturen die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds stark hervortritt.

Tabelle 20.

Titration bei 17°.

	Zur Titration verwendet bei etwa 17°	Mittlerer Verbrauch an Hydrosulfit		Gefunden Gramm Sauerstoff in 1 Liter Wasser
		F = 0,02286 ccm	$\frac{n}{1}$ ccm	
I	100 ccm H_2O	4,9	0,1120	0,00896
II	100 „ H_2SO_4 (11,6%) . . .	2,15	0,0491	0,00393
III	50 „ H_2O + 50 ccm H_2SO_4 .	2,20	0,0503	0,00402
IV	50 „ H_2O + 50 „ H_2O_2 .	13,30	0,3040	0,02432
V	50 „ H_2SO_4 + 50 ccm H_2O_2	2,65	0,0605	0,00484

Tabelle 21.

Titration bei 50°.

	Zur Titration verwendet bei etwa 50°	Mittlerer Verbrauch an Hydrosulfit		Gefunden Gramm Sauerstoff in 1 Liter Wasser
		F = 0,02551 ccm	$\frac{n}{1}$ ccm	
I	100 ccm H_2O	4,3	0,1097	0,00878
II	100 „ H_2SO_4 (11,6%) . . .	2,62	0,0668	0,00534
III	50 „ H_2O + 50 ccm H_2SO_4 .	2,70	0,0689	0,00551
IV	50 „ H_2O + 50 „ H_2O_2 .	10,40	0,2653	0,02122
V	50 „ H_2SO_4 + 50 ccm H_2O_2	2,38	0,0607	0,00486

Endlich ist noch von Jul. Meyer[1]) eine Methode zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs ausgearbeitet worden, bei welcher Kuprosulfat als Sauerstoffüberträger dient und Hydrosulfit Verwendung findet. Kuprosulfat ist von Tiemann und Preuße sowohl als von Roscoe und Lunt als unbrauchbar zur Sauerstoffübertragung bezeichnet worden. Jul. Meyer konnte jedoch zeigen, daß die Oxydation der Kuprostufe durch freien Sauerstoff zur Kupristufe glatt nach der Gleichung:

$$2\,Cu_2O + O_2 = 4\,CuO$$

erfolgt und nicht nach der von den früheren Autoren angenommenen:

$$Cu_2O + O_2 + H_2O = H_2O_2 + 2\,CuO,$$

[1]) Habilitationsschrift Breslau, S. 43; Z. f. anorg. Chem. **34**, 43—61 (1903).

wenn man folgendermaßen bei der Herstellung des Kuprosalzes verfährt: 100 ccm einer Ammoniakkupfersulfatlösung, die 10 ccm Sauerstoff entsprachen, wurden unter Luftabschluß durch Sieden mit der theoretischen Menge Natriumsulfit unter Zusatz von etwas Chlorammonium in Kuprosulfat übergeführt, wonach in der Lösung kein Sulfit mehr vorhanden war. Beim Schütteln dieser 100 ccm Lösung mit Luft wurden folgende Anzahlen Kubikzentimeter Sauerstoff:

11,4 10,8 9,6 10,4 9,3 11,8

absorbiert und nicht 20 ccm, wie es das Entstehen und Erhaltenbleiben einer größeren Menge von Wasserstoffsuperoxyd erfordern würde. Damit ist nicht gesagt, daß entgegengesetzt den Beobachtungen von Schützenberger und Risler[1]), von Tiemann und Preuße und König und Krauch auch wirklich kein Wasserstoffsuperoxyd entstehe, sondern nur, daß unter den von Jul. Meyer angewendeten Versuchsbedingungen eine sofortige Weiteroxydation des Kuprosalzes durch Wasserstoffsuperoxyd eintritt.

Ein in der geschilderten Weise hergestelltes Kuprosulfat ist als definierter Sauerstoffüberträger also geeignet. Ist dem Kuprosulfat aber Sulfit beigemengt, so verläuft der Vorgang ganz anders, indem dabei Sulfit als Akzeptor wirkt und mehr oder minder große Sauerstoffmengen zur Sulfatoxydation verwendet werden nach der Gleichung:

$$Cu_2O + O_2 + SO_2 = 2\,CuO + SO_3.$$

Das Volumen des absorbierten Sauerstoffs hängt von der Menge des anwesenden Sulfits ab, wie folgende Tabelle zeigt:

Tabelle 22.

Cu_2O	Na_2SO_3	Volumabnahme	Zeit
100	$^1/_2\,Na_2SO_3$ auf $1\,CuSO_4$	23,6	30 Min.
100	desgleichen	22,3	30 „
100	Ueberschuß von Na_2SO_3	42	1 Std.
100	desgleichen	46,3	1 Std. 30 Min.
100	desgleichen	53,6	4 Std.

Da Schützenberger resp. die anderen genannten Autoren das Kupfersulfat mit Hydrosulfit reduzierten nach der Gleichung:

$$2\,CuSO_4 + 3\,H_2O + Na_2S_2O_4 = 2\,NaHSO_3 + Cu_2O + 2\,H_2SO_4,$$

[1]) Bull. Soc. Chim. (2) **20**, 154 (1873); Engler und Weißberg, Studien über Autoxydation, S. 108.

also in der Kuprosulfatlösung stets Sulfit enthalten war, so konnten sie nicht zu richtigen Werten gelangen. Meyer stellt bei seiner Methode die Hydrosulfitlösung mit Kupfersulfat ein; die Kuprosulfatlösung wird stets durch Reduktion mit Natriumsulfit bei Gegenwart von Chlorammonium gewonnen. Die Operationen werden in Apparaturen, die denen der früher genannten Autoren gleich sind, ausgeführt. Zu einer abgemessenen Quantität der Kuprolösung werden ca. 250 ccm des zu analysierenden Wassers gegeben und das Kuprisulfat mit Hydrosulfit zurücktitriert. In der folgenden Tabelle sind einige Zahlen nach dieser Methode mitgeteilt.

Tabelle 23.

	bei 25°				bei 17°		
1.	65,53	5,18	5,25	1.	79,82	6,31	6,35
2.	64,65	5,11	5,25	2.	78,80	6,23	6,35
3.	66,15	5,23	5,25	3.	79,32	6,27	6,35
4.	64,15	5,07	5,25	4.	78,20	6,18	6,35
5.	64,9	5,13	5,25	5.	79,57	6,29	6,35
6.	64,9	5,12	5,25	6.	78,55	6,21	6,35
7.	64,0	5,06	5,25	7.	78,80	6,23	6,35
8.	65,27	5,16	5.25	8.	77,93	6,16	6,35
9.	62,35	4,92	5,25]	9.	78,43	6,20	6,35
10.	64,0	5,06	5,25	10.	78,20	6,18	6,35

In der zweiten Kolumne sind die Anzahl Kubikzentimeter Hydrosulfit angegeben, welche zur Entfärbung des durch 100 ccm sauerstoffhaltigen Wassers oxydierten Kuprosalzes verbraucht wurden, in der dritten Kolumne der reduzierte Sauerstoffgehalt, in der letzten die auf 0° umgerechneten Werte L. W. Winklers[1]).

Ueber Apparaturen, die zu Hydrosulfittitrationen geeignet sind, siehe Schützenberger[2]), Tiemann und Preuße[3]), König und Krauch[4]), Becker[5]), Badische Anilin- und Sodafabrik, Indigo rein[6]), Knecht und Hibbert[7]), Bollenbach[8]), Jellinek[9]), sowie Claassen[10]).

[1]) Ber. **34**, 1408 (1901). [2]) Bull. Soc. Chim. (2) **20**, 146 (1873).
[3]) Ber. **12**, 1778 (1879). [4]) Z. f. analyt. Chem. **19**, 272 (1880).
[5]) Dissertation, Gießen 1903, S. 7.
[6]) S. 20; auch Z. f. Farben- u. Textilind. **8**, 121 (1909).
[7]) Ber. **40**, 3825 (1907). [8]) Chem.-Ztg. **32**, 147 (1908).
[9]) Z. f. anorg. Chem. **70**, 95 (1911).
[10]) Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie II, S. 35—41. Braunschweig 1903. Fr. Vieweg u. Sohn.

3. Gasanalyse.

Natriumhydrosulfit kann nach H. Franzen[1]) gut in der Gasanalyse zur Sauerstoffabsorption Verwendung finden. Natriumhydrosulfit absorbiert Sauerstoff nach der Gleichung:

$$Na_2S_2O_4 + O + H_2O = 2\,NaHSO_3.$$

1 g Hydrosulfit vermag also 64 ccm Sauerstoff zu absorbieren. Für die Absorption in einer Hempelschen Pipette verwendet Franzen eine Lösung von 50 g Hydrosulfit und 250 ccm Wasser und fügt 40 ccm Natronlauge (500 g Natriumhydroxyd in 700 ccm Wasser) hinzu. Die Absorption durch diese Lösung geht schnell von statten. Zur Sauerstoffabsorption in der Bunte-Bürette verwendet Franzen eine Lösung von 10 g Hydrosulfit in 50 ccm Wasser plus 50 ccm 10%iger Natronlauge. Mit der schwach alkalischen Hydrosulfitlösung läßt sich bequemer arbeiten als mit der stark alkalischen Pyrogallollösung; auch ist Hydrosulfit billiger als Pyrogallol. Endlich absorbiert Hydrosulfit bei niederer Temperatur (0°) ebenso schnell als bei höherer, was für Pyrogallol nicht zutrifft. Vor Kupferoxydulammoniak hat Hydrosulfit den Vorzug, daß man mit ihm auch kohlenoxydhaltige Gase analysieren kann, vor Phosphor, daß es auch bei niederer Temperatur rasch absorbiert und daß Substanzen, welche eine Oxydation des Phosphors verhindern, auf Hydrosulfit keinen Einfluß haben. Die Brauchbarkeit der Methode erhellt aus folgenden Zahlen:

Tabelle 24.

Beleganalysen mit Hilfe der Hempelschen Bürette und Pipette.

Sauerstoffbestimmung in der Luft:

I. 20,8, II. 20,8, III. 20,8, IV. 20,6, V. 20,7% Sauerstoff.

Sauerstoffbestimmung im Handelssauerstoff:

I. 98,4, II. 98,5, III. 98,5% Sauerstoff.

Kontrollanalyse mit der Kupferoxydulammoniakpipette:

I. 97,9, II. 98,1% Sauerstoff.

Analyse eines Gemisches von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Luft:

I. CO_2 18,9, O 11%, II. CO_2 18,7, O 11,2%.

Kontrollanalyse mit der Pyrogallolpipette:

CO_2 18,8, O 11,1%.

Luftanalyse bei 0°:

I. 20,7, II. 20,7% Sauerstoff.

Mit Hilfe der Bunteschen Bürette, Sauerstoffbestimmung in Luft:

I. 20,5. II. 20,4, III. 20,5, IV. 20,5% Sauerstoff.

---

[1]) Ber. **39**, 2069 (1906).

B. Wasserfreies Natriumhydrosulfit $Na_2S_2O_4$.

Darstellung.

1. Man stellt das wasserfreie Natriumhydrosulfit durch Entwässern des Hydrats $Na_2S_2O_4 . 2H_2O$ her. Da das Hydrat, an die Luft gebracht, sich oxydiert und auch bei Luftabschluß eine innere Zersetzung erleidet (s. oben), so ist die Entwässerung eine technisch wichtige Operation. Man kann nach Bazlen[1]) die vollkommene Entfernung des Kristallwassers auf gewöhnlichem Wege, z. B. durch Trocknen im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Wärme unter Luftabschluß nicht ohne gleichzeitige beträchtliche Zersetzung des Salzes durchführen. In ausgezeichneter Weise und ohne jede Zersetzung gelingt die Entwässerung[2]) des alkalisch gemachten Hydrosulfithydrats auf folgende Weise: Man erhitzt unter gutem Rühren das feste Natriumhydrosulfit $Na_2S_2O_4 . 2H_2O$ (oder direkt seine konzentrierte Lösung) mit hochprozentigem Spiritus. Bei etwa 52° tritt unter starker Kontraktion der Flüssigkeit und Absorption von Wärme die Entwässerung ein. Nach 1- bis 2stündigem Erhitzen auf 65 bis 70° filtriert man, wäscht mit hochprozentigem Spiritus nach und trocknet das Salz im Vakuum bei 50 bis 60°. Man erhält dann das kristallwasserfreie Natriumhydrosulfit als staubtrockenes Pulver, welches an trockener Luft in hohem Grade beständig ist. Die Analyse des reinen Salzes gibt auf die Formel $Na_2S_2O_4$ stimmende Werte:

Ber. . . .	Na 26,46	S 36,80
Gef. . . .	Na 26,07	S 36,59.

Sehr einfach gestaltet sich die Operation, wenn man die alkoholische Paste von Natriumhydrosulfit mit siedendem Alkohol im Soxlethschen Extraktionsapparat einige Stunden extrahiert und den Alkohol mittels gebranntem Kalk dauernd wasserfrei hält.

Man kann das Hydrosulfit auch nach einem anderen Verfahren der Badischen Anilin- und Sodafabrik durch Erwärmen unter NaCl-Lösung entwässern, wie dies vom Verfasser[3]) beschrieben worden ist. Ueber diese und andere Methoden der Entwässerung siehe auch den technischen Teil dieser Monographie.

---

[1]) Ber. **38**, 1061 (1905).
[2]) Vgl. auch Teil I, S. 26.
[3]) Z. f. anorg. Chem. **70**, 93—134 (1911).

2. Das wasserfreie Salz entsteht auch direkt durch Einwirkung von SO_2 auf metallisches Natrium

$$2\,Na + 2\,SO_2 = Na_2S_2O_4$$

oder seine Legierung mit Blei oder Quecksilber in alkoholischer oder ätherischer Suspension[1]).

Weiteres siehe Abschnitt Technische Chemie.

Billy[2]) bemerkt dagegen, daß Natrium unter Aether nicht mit SO_2 reagiert, wohl aber unter Alkohol. Nach ihm bilden sich Spuren von Natriumalkoholat und Natriumhydrür, und auf dieses letztere wirkt dann SO_2 nach einer von Moissan gefundenen, weiter unten besprochenen Reaktion ein. Grandmougin[3]) wieder beobachtete, daß trockenes SO_2 auf metallisches Na nicht unter Bildung von Natriumhydrosulfit einwirkt. Er vermutet, daß bei D.R.P. 148125 Spuren von Feuchtigkeit nötig sind.

3. Das wasserfreie Natriumsalz der hydroschwefligen Säure ist endlich noch von Moissan[4]) dargestellt worden, indem er gasförmige, schweflige Säure auf festes Natriumhydrür[5]) einwirken ließ. Da reine, gasförmige, schweflige Säure beim Ueberleiten über das Natriumhydrür zu energisch reagiert, muß man die schweflige Säure mit Wasserstoff verdünnen, sonst bekommt man stets eine beträchtliche Menge Natriumsulfid und Natriumsulfat. Löst man unter Luftausschluß das gebildete weiße Salz in ausgekochtem Wasser auf, so erhält man eine wäßrige Lösung, die alle bekannten Reduktionswirkungen des Hydrosulfitions zeigt. Analysiert man das Reaktionsprodukt von schwefliger Säure und Natriumhydrür in der beim Kaliumhydrosulfit S. 65 näher auseinandergesetzten Weise, so erhält man das folgende Resultat:

Tabelle 25.

	1.	2.	Berechnet auf $Na_2H_2S_2O_4$	Berechnet auf $Na_2S_2O_4$
S durch Synthese . . .	36,65	36,68	36.36	36.73
Na „ „ . . .	26,23	26.29	26.14	26.44
S durch Analyse . . .	36,66	36,61		
Na „ „ . . .	26,96	27,00		

[1]) D.R.P. 148125, B. A.- u. S.-F.

[2]) Compt. rend. **140**, 936—937 (1905).

[3]) Chem.-Ztg. **30**, 1103 (1906).

[4]) Compt. rend. **135**, 652 (1902); Bull. Soc. Chim. (3) **29**, 10—16 (1903).

[5]) Moissan, Compt. rend. **134**, 71 (1902): Préparation et propriétés de l'hydrure de sodium.

Physikalische Eigenschaften des wasserfreien Salzes.

Das wasserfreie Salz ist je nach der Art seiner Entwässerung ein sandiges oder sehr feines weißes Pulver, das an trockener Luft mehr oder minder beständig ist, an feuchter Luft sich dagegen ziemlich rasch oxydiert [1]).

Bei Erhitzung des Hydrats mit Alkohol oder Salzlösung über die Entwässerungstemperatur tritt das Kristallwasser unter gleichzeitiger Aenderung der Kristallform aus. Es entsteht ein schweres, sandiges, sehr gut haltbares Pulver. Dieser Vorgang heißt nach der B. A.- u. S.-F. D.R.P. 220718 „Anhydrisierungsvorgang". Entzieht man aber dem Hydrat das Kristallwasser durch Erhitzen in einem Strom von inerten Gasen oder im Vakuum, so tritt es ohne Umwandlung der Kristalle in eine neue Kristallform, also bloß durch Verwitterung aus. Es entsteht bei diesem „Trocknungsvorgang" ein sehr feines Pulver von geringerer Haltbarkeit.

Chemische Eigenschaften des wasserfreien Salzes.

Ueber die Wasserlöslichkeit des wasserfreien Salzes siehe Teil I, S. 56. Die chemischen Eigenschaften der wäßrigen Lösung des wasserfreien Salzes sind natürlich gleich denen der Lösung des Hydrats.

Lithiumhydrosulfit.

Das Lithiumhydrosulfit ist von Moissan [2]) durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Lithiumhydrür dargestellt worden. Die Reaktion ist bei Zimmertemperatur langsam, so daß man etwas erwärmen muß, doch bildet sich bei 50° auch unter vermindertem Druck bereits etwas Lithiumsulfid. Die Eigenschaften seiner wäßrigen Lösung stimmen mit denen der übrigen Hydrosulfite überein.

Ammoniumhydrosulfit.

Prud'homme [3]) hat durch Einwirkung von Zinkspänen auf Ammoniumbisulfit von 28° B. eine Lösung von Ammoniumhydrosulfit hergestellt, wobei sich höchst wahrscheinlich ein Doppelsalz aus Zinksulfit-Ammoniumsulfit ausscheidet. Die Reaktion verläuft ganz analog

[1]) Siehe auch Lumière und Seyewetz, Bull. Soc. Chim. (3) **33**, 931 (1905).
[2]) Compt. rend. **135**, 652 (1902).
[3]) Bull. Soc. Chim. (3) **21**, 326 (1899); Bull. Soc. Ind. Mulhouse **70**, 216 (1899).

der bei Einwirkung des Zinks auf Natriumbisulfit. Von Prud'homme wird auch die Existenz eines sauren Ammoniumsalzes behauptet, die aber aus den weiter unten S. 76 angeführten Gründen gar keine Wahrscheinlichkeit hat.

Kaliumhydrosulfit.

A. Hydrat.

Das Kaliumhydrosulfithydrat erhält man nach Bazlen[1]) durch Alkoholfällung aus einer reinen konzentrierten, wäßrigen Kaliumhydrosulfitlösung, welche man nach dem Verfahren des D.R.P. 119676 aus Kaliumbisulfit, schwefliger Säure und Zinkstaub durch Behandeln des teilweise festen Reaktionsgemisches mit Kalkmilch und Filtrieren darstellt. Zunächst fällt auf Zusatz von Alkohol eine hochkonzentrierte Lösung des Kaliumsalzes aus. Eine solche Lösung enthält z. B. 550 g $K_2S_2O_4$ im Liter und ist wenig haltbar. Unter Selbsterwärmung zersetzt sie sich rasch. Wird diese Lösung dann mit Eis gekühlt und mit Alkohol geschüttelt, so setzt sie das feste Kaliumsalz in schwefelgelben Nadeln ab. Seine Analyse ergab auf die Formel $K_2S_2O_4 + 3H_2O$ stimmende Werte:

Ber. . . .	K 30,07	S 24,62
Gef. . . .	K 30,58	S 24,58.

Das Salz ist außerordentlich zersetzlich und kann nur kurze Zeit aufbewahrt werden.

B. Wasserfreies Kaliumhydrosulfit.

Das wasserfreie Kaliumhydrosulfit stellt man nach Bazlen[2]) dar, indem man das kristallisierte Kaliumhydrosulfit erst mit siedendem Aceton, dann mit siedendem Methylalkohol extrahiert und schließlich im Vakuum bei 40 bis 60° trocknet. Die schwefelgelbe Farbe des Salzes verschwindet bei der Entwässerung, und man erhält das wasserfreie Salz als weißes Pulver von ausgezeichneter Haltbarkeit.

Weiter erhält man das wasserfreie Salz durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf metallisches Kalium oder seine Legierung mit Blei oder Quecksilber in alkoholischer oder ätherischer Suspension nach D.R.P. 148125.

---

[1]) Ber. **38**, 1058 (1905).
[2]) Ber. **38**, 1062 (1905).

Endlich ist das wasserfreie Salz von Moissan l. c. durch Einwirken von Schwefeldioxyd auf Kaliumhydrür hergestellt worden.

Moissan hat in Analogie zu der von ihm untersuchten Reaktion[1]:

$$KH + CO_2 = HCOOK$$

die Darstellung dieses wasserfreien Salzes durch Einwirkung von gasförmiger, schwefliger Säure auf Kaliumhydrür[2] durchgeführt. Versucht man bei -74^0 flüssige, schweflige Säure auf festes Kaliumhydrür einwirken zu lassen, so tritt keine Reaktion ein, resp. sie wird gleich nach ihrem Beginn dadurch beendet, daß sich eine dünne Schicht eines in flüssiger, schwefliger Säure unlöslichen Salzes auf dem Hydrür bildet. Läßt man die flüssige, schweflige Säure auf Kaliumhydrür bei -40^0 einwirken, so tritt bereits einige Augenblicke nach dem Zusammenbringen der zwei Stoffe eine heftige Explosion unter Flammenerscheinung ein. Um die Reaktion zu mäßigen, verfährt man am besten so, daß man bei Zimmertemperatur einen langsamen Strom von gasförmiger, schwefliger Säure unter vermindertem Druck über das in einem Glasrohr befindliche Hydrür leitet, oder daß man bei 1 Atm. Druck bleibt, dabei aber das Schwefeldioxyd mit dem gleichen Volumen Wasserstoff verdünnt. Tut man dies bei Verwendung von Gas von 1 Atm. Druck nicht, so erwärmt sich das Hydrür stark, oft sogar unter Erglühen. Wenn die Temperatursteigerung nicht zu groß war, so bildet sich unter diesen Bedingungen ein Gemenge von Hydrosulfit, Sulfat und Sulfid. Sorgt man aber in der erwähnten Weise für einen langsamen Verlauf der Reaktion, so erhält man nur reines Hydrosulfit. Bei der Synthese und Analyse des wasserfreien Kaliumhydrosulfits verfuhr Moissan in der folgenden Weise: Ein Glasrohr, in dem sich das Kaliumhydrür befand, wurde mit Wasserstoff gefüllt gewogen. Dann wurde in der erwähnten Weise schweflige Säure unter vermindertem Druck genügend lange Zeit (50 bis 60 Stunden) über das Hydrür geleitet, sodann die schweflige Säure im Glasrohr durch Wasserstoff verdrängt und wieder gewogen. Die Gewichtszunahme gibt die absorbierte Menge schweflige Säure, wenn man den Verlust des Kaliumhydrürs an Wasserstoff in Rechnung zieht. Das Gewicht des angewendeten Kaliumhydrürs ist bekannt. Zur Analyse löst man das weiße Kaliumhydrosulfit in Wasser auf und oxydiert mit Salpetersäure. Der Schwefel wird als Baryumsulfat und das Kalium als Kaliumsulfat bestimmt. Auf diese Weise erhielt Moissan folgende Zahlen:

[1]) Compt. rend. **134**, 261 (1902).

[2]) Moissan, Compt. rend. **134**, 18 (1902).

Tabelle 26.

	1.	2.	3.	Berechnet nach $Na_2H_2S_2O_4$	Berechnet nach $Na_2S_2O_4$
S durch Synthese . .	31,17	31,13	31,13	30,77	31,07
K „ „ . .	37,77	37,93	37,93	37,50	37,86
S „ Analyse . .	30,76	30,85	30,93	30,77	31,07
K „ „ . .	38,51	38,49	30,93	37,50	37,86

In Kolumne 4 und 5 sind die Schwefel- und Kalianteile berechnet, wie sie der alten Formel Schützenbergers resp. der Formel Bernthsens entsprechen. Da sich beide Formeln nur um 1 Wasserstoffmolekül unterscheiden, so ist die Entscheidung zwischen ihnen auch nach den eben mitgeteilten Zahlen Moissans, die sich allerdings mehr der Molekularformel Bernthsens nähern, keine sehr sichere. Daß das Hydrosulfitmolekül keinen Wasserstoff enthält, ergeben aber folgende weiter von Moissan angestellten Versuche, die bereits in Teil I, S. 31 gestreift wurden. Moissan ließ über eine bestimmte abgewogene Menge Kaliumhydrür mit Hilfe einer geeigneten Vorrichtung eine bestimmte, konstant bleibende Menge schwefliger Säure zirkulieren. Am Ende des Experimentes wurde das gesamte Gas gesammelt, die schweflige Säure durch Alkali absorbiert, so daß nunmehr der reine, bei der Reaktion entwickelte Wasserstoff übrig blieb, der dann noch zur Kontrolle in einem Eudiometer verpufft wurde; indem dann noch am Schluß die Gewichtszunahme des Kaliumhydrürs durch Absorption der schwefligen Säure genau festgestellt wurde, konnte der exakte Nachweis erbracht werden, daß wirklich die Reaktion nach der Gleichung:

$$2\,KH + 2\,SO_2 = K_2S_2O_4 + H_2$$

verläuft.

Tabelle 27.

KH g	SO_2 gef. g	SO_2 ber. g	H_2 gef. ccm	H_2 ber. ccm
0,622	0,835	0,8352	140	146
0,2369	0,376	0,3789	63	66
0,7145	1,157	1,1432	199	201,98

In der ersten Kolumne ist verzeichnet die verwendete Menge Hydrür, in der zweiten die absorbierte Menge schweflige Säure, in der dritten die aus der angewendeten Menge Hydrür nach der Reaktionsgleichung berechnete Menge SO_2, in der vierten der entwickelte Wasserstoff in Kubikzentimetern (0°, 760 mm), in der letzten Kolumne der aus

der Reaktionsgleichung berechnete. Wie man sieht, hat der entwickelte Wasserstoff genau das halbe Volumen wie die absorbierte schweflige Säure, es bleibt also kein Wasserstoff in dem Salz mehr zurück, sondern er wird quantitativ ausgetrieben. Auf diese Weise ist direkt nachgewiesen, daß das wasserfreie Hydrosulfit kein Wasserstoffmolekül enthält.

Magnesiumhydrosulfit.

Ueber das Magnesiumhydrosulfit ist nichts Sicheres bekannt. A. R. Frank gibt in D.R.P. 125207 an, daß man Magnesiumhydrosulfit nach demselben von ihm beschriebenen elektrolytischen Verfahren herstellen könne, wie Calciumhydrosulfit. Ob dasselbe von ihm dargestellt wurde, ist nicht angegeben. Moissan hat kein Magnesiumhydrosulfit hergestellt. Ueber eine eventuell mögliche Herstellung des Magnesiumhydrosulfits aus metallischem Magnesium und gasförmiger schwefliger Säure unter Alkohol oder Aether siehe Billy[1]).

Calciumhydrosulfit.

A. Hydrat.

Das schwer lösliche Calciumhydrosulfithydrat kann dargestellt werden:

1. aus Natriumhydrosulfitlösungen durch Versetzen mit Chlorcalciumlösung oder aber, da in der Lösung etwa vorhandenes Sulfit hierbei als Calciumsulfit ausfällt, durch Aussalzen von neutralen oder alkalischen, technischen Natriumhydrosulfitlösungen, Auflösen des ausgeschiedenen Natriumhydrosulfits unter Luftabschluß in Wasser und Versetzen dieser Lösung mit Chlorcalciumlösung;

2. durch kathodische Reduktion von Calciumbisulfitlaugen bei der Elektrolyse.

Nach der ersten Methode hat Bazlen[2]) das Calciumsalz dargestellt. Es scheidet sich unter den bei 1. genannten Bedingungen in feinen, schwer löslichen Nadeln aus.

Es hat die Formel $CaS_2O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Ber. . . .	Ca 20,5	S 32,9
Gef. . . .	Ca 20,1	S 32,8.

Das Kristallwasser geht bei 120° noch nicht vollständig weg. Ein zweites Calciumsalz konnte nicht (etwa aus alkalischen oder

[1]) Compt. rend. **140**, 936 (1905).
[2]) Ber. **38**, 1059 (1905).

sauren Lösungen) erhalten werden. Die Angaben von Großmann D.R.P. 113949 über die Existenz eines sauren Calciumsalzes sind also nicht richtig.

Auf dem zweiten Wege ist das Calciumhydrosulfithydrat von A. R. Frank[1]) hergestellt worden. Die Versuche wurden in analoger Weise wie die bei der elektrolytischen Herstellung von Natriumhydrosulfit S. 20 ff. durchgeführt. Ein typischer Versuch ist der folgende, bei welchem als Kathode ein Platinnetz von 20 : 10 cm Verwendung fand. Der Kathodenraum war von dem Anodenraum durch ein Diaphragma getrennt. In ihm befand sich eine Calciumbisulfitlauge mit 55 g SO_2 als $CaH_2S_2O_6$ ohne freie SO_2, im Anodenraum befand sich Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,120.

Tabelle 28.

Zeit	Ampere	Volt	Amperestunden	Theor. geb. S_2O_3 g	Entnommene Lauge ccm	Lauge entsprechend ccm	Ferricyan ccm	Vorhandene Lauge	Gebildete S_2O_3 g	Stromausbeute %
8.45	2,00	2,65	—	—	—	—	—	—	—	—
10.00	2,00	2,92	2,5	5,245	15	10	4,1	1000	4,100	**78,1**
11.00	2,00	3,05	2,0	4,196	15	10	6,7	985	2,561	**61,0**
11.30	2,00	3,06	1,0	2,098	15	10	8,5	970	1,746	**83,2**
12.00	2,00	3,08	1,0	2,098	15	10	10,2	955	1,624	**77,3**
12.30	2,00	3,15	1,0	2,098	15	10	11,9	940	1,598	**76,1**
1.30	2,00	3,15	2,0	4,196	15	10	14,9	925	2,775	**66,1**
2.00	2,00	3,20	1,0	2,098	16	10	16,2	910	1,183	**56,4**
3.00	2,00	3,22	2,0	4,196	8	10	18,4	894	1,984	**47,2**
3.30	2,00	3,25	1,0	2,098	8	10	18,8	886	0,354	**16,8**
4.00	2,00	3,25	1,0	2,098	8	10	18,6	878	—	—
Summa			13,5	28,32					17,925	**63,3**

Die Lauge wurde nach einem Stromverbrauch von ca. 3 Amp.-Stunden trübe und nahm mit der Zeit ein milchiges Aussehen an. Beim Stehen setzte sich ein reichlicher, flockiger, weißer Niederschlag ab, der schwer lösliches Calciumhydrosulfit enthielt.

Die Bildung des Calciumhydrosulfits durch Elektrolyse vollzieht sich leichter als die des Natriumhydrosulfits. Die Stromausbeute hält sich ziemlich konstant, solange die Lauge mehr als 12 g gebundene

[1]) Dissertation, Berlin, S. 42 (1899).

schweflige Säure im Liter enthält. Freie schweflige Säure ist schädlich. In Wasser suspendiertes neutrales, schwefligsaures Calcium verbessert die Stromausbeute, offenbar durch Wegfangen von freier schwefliger Säure, wie man aus folgendem Versuch Franks ersieht:

Tabelle 29.

Verwendete Calciumbisulfitlauge, spez. Gew. 1,057, enthielt 53,8 g SO_2 als $CaH_2S_2O_6$, keine freie SO_2. Anodenflüssigkeit: H_2SO_4, spez. Gew. 1,120. Elektroden wie bei 28.

Zeit	Ampere	Volt	Amperestunden	Theor. geb. S_2O_3 g	Entnommene Lauge ccm	Lauge entsprechend ccm	Ferricyan ccm	Vorhandene Lauge	Gebildete S_2O_3 g	Stromausbeute %
11.25	3,00	3,15	—	—	—	—	—	—	—	—
11.45	3,00	3,29	0,750	1,574	15	10	1,25	1010	1,262	**80**
11.55	3,00	3,38	0,750	1,574	15	10	2,60	995	1,333	**84** [1])
12.10	3,00	3,50	0,750	1,574	13	10	3,95	980	1,323	**83**
12.25	3,00	3,65	0,750	1,574	17	10	4,40	967	0,435	**28**
12.40	3,00	4,15	0,750	1,574	15	10	5,10	970	0,679	**43**
1.10	3,00	4,15	1,500	3,148	18	10	5,60	955	0,477	**15**
1.25	3,00	3,38	1,150	1,574	15	10	5,65	957	—	**1** [1])
1.55	3,00	3,55	1,500	3,148	9	10	7,00	948	1,282	**40** [1])
3.55	3,00	—	6,000	12,588	13	10	15,40	959	8,064	**64**
4.55	3,00	—	3,000	6,294	10	10	19,60	946	3,873	**63**
5.00	Ende	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Nach den Analysen Franks scheint sich stets ein Gemisch von Calciumhydrosulfit und neutralem, schwefligsaurem Calcium abzuscheiden.

Weitere Angaben macht Frank in D.R.P. 125207, sowie in einer Abhandlung, Zeitschrift für Elektrochemie **10**, 450 (1904).

B. Wasserfreies Calciumhydrosulfit.

Das wasserfreie Calciumhydrosulfit kann entweder aus seinem Hydrat in analoger Weise wie das wasserfreie Natriumsalz aus dem ihm entsprechenden Hydrat nach den üblichen Entwässerungsmethoden gewonnen werden, oder es kann nach der Methode von Moissan l. c. durch Ueberleiten von SO_2 über Calciumhydrür hergestellt werden.

[1]) 1 g $CaSO_3$ in 20 ccm H_2O hinzu.

Doch konnten H. Erdmann und H. van der Smissen[1]) die Beobachtungen Moissans nicht bestätigen, trotzdem sie SO_2 bei verschiedenen Drucken (1 Atm. und Erhitzen mit flüssiger SO_2 im Einschmelzrohr auf 130°) und wechselnden Temperaturen ($-20°$ bis $+250°$) auf CaH_2 einwirken ließen. Sie vermuten, daß dem von Moissan verwendeten Calcium vielleicht von der Herstellung her kleine Mengen Natrium beigemengt waren, die als Hydrür mit SO_2 reagierten und die Anwesenheit von CaS_2O_4 vortäuschten. Vielleicht war auch ihr SO_2 nach einer Vermutung des Verfassers zu energisch getrocknet.

Wasserfreies Strontiumhydrosulfit.

Das Strontiumhydrosulfit wird nach Moissan l. c. erhalten, wenn man Strontiumhydrür längere Zeit auf 70° erwärmt und darüber schweflige Säure unter einem Drucke, der den einer Atmosphäre übersteigt, streichen läßt.

Zinkhydrosulfit.

Schützenberger[2]) hatte bereits angegeben, daß die reduzierende Kraft einer Lösung von schwefliger Säure durch Behandlung mit Zink um die Hälfte erhöht wird. Er hatte aber für die Reaktion die falsche Reaktionsgleichung:

$$2\,SO_2 + Zn + H_2O = ZnSO_3 + H_2SO_2$$

aufgestellt und in ihr einen Beweis für die Formel H_2SO_2 erblickt. Dies ist aber nicht angängig, da man erst dann, wenn die Mengen der bei einer Reaktion sich bildenden Verbindungen und ihre Formeln bekannt sind, die Gleichung für die Reaktion aufstellen kann. Bernthsen[3]) zeigte aber, daß bei der Reaktion nicht freie hydroschweflige Säure als Endprodukt entsteht, sondern daß die anfängliche dunkelgelbe Färbung, welche beim Aufgießen wäßriger schwefliger Säure ($3\frac{1}{2}$%) auf Zinkdrehspäne entsteht, schon nach 2 bis 3 Minuten verschwindet. Die farblose Flüssigkeit bleibt auch nach stundenlangem Stehen klar zum Zeichen, daß in ihr keine freie hydroschweflige Säure vorhanden ist. Dasselbe ergibt sich auch daraus, daß schon der erste Tropfen von verdünnter Natronlauge, den man zusetzt, einen nicht verschwindenden Niederschlag von Zinkhydroxyd hervorruft. Es sind also beträchtliche Mengen von Zink in der Lösung vorhanden, aber

[1]) Ann. **361**, 62 (1908).
[2]) Compt. rend. (2) **69**, 196 (1869).
[3]) Ann. **208**, 176 (1881).

nicht in Form von Zinksulfit, da Zusatz von Chlorbarium nur eine geringe Ausscheidung von Bariumsulfit gibt, sondern in Form von Zinkhydrosulfit. Die richtige Reaktionsgleichung ist nach den Untersuchungen Bernthsens:

$$Zn + 2SO_2 = ZnS_2O_4.$$

Sie gibt Rechenschaft über die Zunahme des Reduktionsvermögens von 2 auf 3. Daß in der Tat nahezu der gesamte Schwefel der schwefligen Säure in Zinkhydrosulfit übergeht und auf 2 Atome Schwefel 1 gelöstes Atom Zink kommt, ergibt sich aus folgenden Zahlen Bernthsens:

Der Gehalt einer wäßrigen Lösung von schwefliger Säure wurde mit einer bekannten Jodlösung zu 3,50 g SO_2 gleich 1,75 g Schwefel in 100 ccm ermittelt. Nach der Behandlung mit Zink war das Reduktionsvermögen der Lösung, auf 3 % genau, um die Hälfte gestiegen. 1 ccm der mit Zink behandelten Lösung enthielt 0,0197 g Zink, während die von Bernthsen aufgestellte Reaktionsgleichung 0,0189 g erfordert. Durch Titration mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung wurde festgestellt, daß 100 ccm der mit Zink behandelten Lösung 1,64 g Schwefel in Gestalt von Zinkhydrosulfit enthielten. Es ist also fast die Totalmenge des in der Lösung überhaupt enthaltenen Schwefels ($^{15}/_{16}$ von 1,79) in Hydrosulfit übergegangen. Da die Zahl 1,64 wegen des trotz aller Vorsicht nicht absolut ausschließbaren Luftzutritts bei der Analyse als noch um ein geringes zu niedrig angesehen werden kann, so darf man die Gleichung:

$$Zn + 2SO_2 = ZnS_2O_4$$

als erwiesen und als den fast alleinigen Ausdruck der anfänglichen Einwirkung des Zinks auf wäßrige schweflige Säure betrachten. Alle anderen Schwefelsauerstoffderivate, die im Laufe der Zeit in der Lösung auftreten, sind sekundäre Umsetzungsprodukte des Zinkhydrosulfits, die teilweise auf spontane Zersetzung desselben, teilweise auf Oxydation durch Sauerstoff und auch auf Zersetzung infolge eines eventuellen Ueberschusses an schwefliger Säure zurückzuführen sind. Wird die schweflige Säure dadurch, daß man nur eine kleine Zinkoberfläche verwendet, nicht sofort in Hydrosulfit verwandelt, so ist stets in der Lösung einige Zeit lang freie hydroschweflige Säure, die sich alsbald zersetzt und mit dem Zink sekundär Zinksulfit bildet. Die Bildung von Zinksulfid tritt stets, wenn auch in untergeordnetem Maße ein, denn wenn man die gebrauchten Zinkschnitzel in Wasser gut wäscht und dann mit verdünnter Säure übergießt, so tritt milchige Trübung von Schwefel und Schwefelwasserstoffbildung ein.

Zinkhyrosulfit, das Bernthsen nur in der Lösung dargestellt und analysiert hatte, wurde zum ersten Male von A. Nabl[1]) in fester, reiner Form dargestellt. Nabl verfuhr zu diesem Zwecke in folgender Weise:

In einen Kolben, der mit absolutem, wiederholt über Natrium destilliertem Alkohol und mit granuliertem Zink (etwa bis dasselbe den Boden bedeckt) gefüllt ist, leitet man unter Luftabschluß mit Schwefelsäure getrocknetes Schwefeldioxyd. Der ganze Kolben wird, um möglichst viel Schwefeldioxyd zu absorbieren und eventuell Zersetzung des gebildeten Zinkhydrosulfits zu verhüten, gekühlt. Nachdem der Alkohol gesättigt ist, verkorkt man gut und läßt stehen; schon nach einer halben Stunde beginnt die Ausscheidung eines weißen Niederschlags. Man leitet nun des öfteren in dieselbe Lösung SO_2, filtriert von dem weißen Niederschlag ab und beobachtet im Filtrat die Ausscheidung eines Niederschlags, den das Mikroskop zu langen Nädelchen auflöst. Das feuchte Salz wird im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, wobei es an Volumen verliert und sein kristallinisches Aussehen einbüßt. Aus der Darstellungsweise ergibt sich,

1. daß, da kein Wasser vorhanden und der absolute Alkohol unverändert ist, kein Wasserstoffatom im Hydrosulfitmolekül vorhanden sein kann, und

2. daß wenigstens bei der primären Reaktion, da beim Stehen keine Schwefelabscheidung eintritt, das SO_2 als solches oder in einer multiplen Proportion zum Zink addiert erscheinen muß.

Nach Nabls Angaben scheint sein Salz Kristallalkohol zu besitzen, der aber im Vakuum beim Trocknen verloren geht. Das Zinksalz wurde zur Analyse in Säure gelöst, mit Soda gefällt, dekantiert und geglüht. Es ergab sich folgendes:

I. 0,3005 g Substanz gaben 0,1274 g Zinkoxyd,
II. 0,3663 g Substanz gaben 0,1543 g Zinkoxyd.

In 100 Teilen

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	ZnS_2O_4
Zn . . .	34,05	33,84	33,80

Die Gesamtschwefelbestimmung nach Carius ergab:

I. 0,4528 g Substanz gaben 1,0921 g Baryumsulfat,
II. 0,4231 g Substanz gaben 1,0213 g Baryumsulfat.

[1]) Monatsh. f. Chem. **20**, 679—684 (1899).

In 100 Teilen

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	ZnS_2O_4
SO_2 . . .	66,12	66,27	66,20

Die Kristalle des Zinkhydrosulfits gehören dem rhombischen System an.

Zu betonen ist noch insbesondere, daß, wenn man wäßrige Zinkhydrosulfitlösungen, die durch Einwirken von Zink auf wäßrige schweflige Säure erhalten wurden, mit Alkohol versetzt, ein Zinkhydrosulfit ausfällt, das aber durchaus nicht rein ist, sondern ein Gemenge von Zinksalzen verschiedener Schwefelsauerstoffsäuren ist.

Das Zinkhydrosulfit ist leicht löslich in Wasser (ungefähr 1 : 7) und hat große Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden. Zur Darstellung eines festen Salzes aus wäßriger Lösung kann man auch derart verfahren, daß man beispielsweise Zinkstaub mit wenig Wasser anrührt und bei 30 bis 40° unter Kühlung einen starken Strom von Schwefeldioxyd einleitet, bis der Zinkstaub gelöst ist[1]). Nach längerem Stehen erstarrt die ölige Flüssigkeit zu festem, kristallisiertem Hydrosulfit, das aber noch durch Sulfit verunreinigt ist. Weitere Verfahren siehe Abschnitt Technische Chemie.

Zinkdoppelsalze.

Zinkhydrosulfit ist imstande, mit Alkalien und Erdalkalien Doppelsalze zu bilden. Man erhält diese Doppelsalze, die übrigens nicht rein dargestellt wurden und deswegen auch nicht wohl definiert sind, dadurch, daß man entweder Zinkhydrosulfitlösungen mit leicht löslichen Salzen der Alkalien oder Erdalkalien aussalzt[2]), oder dadurch, daß man Natriumhydrosulfitlösung oder Lösungen von leicht löslichem Erdalkalihydrosulfit mit Chlorzink versetzt. Stellt man aus technischen Hydrosulfitlösungen, die bekanntlich nicht rein sind, sondern neben anderen Verunreinigungen auch Sulfit enthalten, die Doppelsalze her, so sind dieselben auch mit Zinksulfit resp. Natriumsulfit gemischt. Von solchen Doppelsalzen sind nach Bazlen[3]) das Zinknatrium-[4]), Zinkkalium- und Zinkammoniumsalz[5]) schwerer löslich als die einfachen

[1]) Französ. Patent 331095.
[2]) D.R.P. 125303, 144632 B. A.- u. S.-F.
[3]) Ber. **38**, 1060 (1905).
[4]) D.R.P. 125303.
[5]) D.R.P. 203846.

Komponenten, während das Zinkcalciumhydrosulfit leichter löslich als seine Komponenten, insbesondere als das relativ schwer lösliche Calciumhydrosulfit ist. Wegen der leichten Löslichkeit des Doppelsalzes erhält man auch aus zinkhaltigen Hydrosulfitlösungen, z. B. aus Rohlösungen, mit Chlorcalciumlösung keine Fällung von schwer löslichem Calciumhydrosulfit, was nach Bazlen l. c., Großmann[1]) zu der irrigen Annahme der Existenz eines sauren, leicht löslichen Calciumsalzes verleitete.

Auch die Reaktionsmasse, die sich bei der Herstellung des Hydrosulfits aus Bisulfit und Zink mit schwefliger Säure oder Mineralsäure bei größeren Konzentrationen von Hydrosulfit in der Lösung abscheidet, ist ein Gemenge aus Zinknatriumhydrosulfit, das mit Zinksulfit und Natriumsulfit gemischt ist (siehe auch Teil I, S. 21 und diesen Teil, Abschnitt III). Auch das nach D.R.P. 130403 (Höchster Farbwerke) dargestellte, „schwer lösliches Zinkhydrosulfit" genannte Produkt ist ein Zinknatriumhydrosulfitdoppelsalz. Die Zinkdoppelsalze zeichnen sich im allgemeinen durch große Beständigkeit aus.

Cadmiumhydrosulfit.

Brunck[2]) hat durch Versetzen einer konzentrierten Lösung von Cadmiumsulfat mit konzentrierter Hydrosulfitlösung einen weißen kristallinen Niederschlag erhalten, der nach seiner Analyse aus 2 Molen Cadmiumhydrosulfit und 1 Mol Natriumhydrosulfit besteht.

Zinnhydrosulfit.

Desgleichen hat Brunck[3]) durch Versetzen einer ziemlich konzentrierten, schwach salzsauren Lösung von Zinnchlorür mit einer 10%igen Lösung von Natriumhydrosulfit einen weißen, kristallinen Niederschlag erhalten, der nach seiner Ansicht ein Zinnsalz der hydroschwefligen Säure darstellt. Dieses Zinnhydrosulfit ist aber nach seinen Angaben sehr leicht zersetzlich.

Hydroschweflige Säure.

Darstellung.

1. Die hydroschweflige Säure kann am einfachsten durch Versetzen ihrer Salze mit starken oder schwachen Mineralsäuren oder

[1]) D.R.P. 113949.
[2]) Ann. **327**, 248 (1903).
[3]) Ann. **336**, 284 (1904).

auch mit organischen Säuren hergestellt werden. Dabei bleiben selbstverständlich die Lösungen durch die Metallsalze der entsprechenden zugesetzten Säuren verunreinigt.

2. Die hydroschweflige Säure entsteht analog der Hauptdarstellungsmethode des Natriumhydrosulfits bei der Einwirkung von wenig Zink auf freie schweflige Säure.

3. Hydroschweflige Säure entsteht auch durch kathodische Reduktion von freier schwefliger Säure bei der Elektrolyse.

4. Intermediär soll hydroschweflige Säure nach Spring[1]) bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf überschüssige schweflige Säure in wäßriger Lösung (Wackenrodersche Flüssigkeit) entstehen nach folgenden Gleichungen:

$$SO_2 + 2H_2S = 2H_2O + 3S$$
$$SO_2 + H_2O + S = H_2S_2O_3$$
$$2SO_2 + 2H_2S_2O_3 = H_2S_2O_4 + H_2S_4O_6.$$

Bei dieser Reaktion scheidet sich Schwefel ab und die Lösung gewinnt ein Entfärbungsvermögen für Indigo. Aus dieser Tatsache schließt Spring auf die Existenz der freien hydroschwefligen Säure in Lösung. In analoger Weise entsteht nach Spring[2]) hydroschweflige Säure bei der Einwirkung von SO_2 auf Natriumthiosulfatlösung.

5. Durch Reduktion von schwefliger Säure mit phosphoriger Säure oder in schnellerer Weise durch Reduktion mit unterphosphoriger Säure (Maqenne)[3]).

6. Durch Reduktion von schwefliger Säure mit Ameisensäure nach Kapff[4]) nach den Gleichungen:

$$HCOOH + 2H_2SO_3 = H_2S_2O_4 + 2H_2O + CO_2$$

analog:

$$HCOONa + 2NaHSO_3 = Na_2S_2O_4 + H_2O + NaHCO_3.$$

Nach allen diesen Methoden erhält man jedoch nur für sehr kurze Zeit Lösungen der hydroschwefligen Säure, da letztere, wie bereits erwähnt, außerordentlich unbeständig ist. Die freie hydroschweflige Säure ist je nach der Konzentration gelb bis orangerot gefärbt. Diese Färbung dürfte wohl nur auf kolloidal gelösten, infolge Zersetzung der freien Säure entstehenden Schwefel zurückzuführen sein. Zwar

---

[1]) Bull. Acad. Belg. (2) (1878); Jahresber. **1878**, 206.
[2]) Jahresber. **1881**, S. 166.
[3]) Bull. Soc. Chim. (3) **3**, 401 (1890).
[4]) D.R.P. 175582.

ist es Becker[1]) nicht gelungen, durch Digerieren von Natriumbisulfitlösung mit Schwefelkohlenstoff während der kathodischen Reduktion bei der Elektrolyse, während bei der von der Kathode rote Schlieren herabsinken, Schwefel in den Schwefelkohlenstoff hineinzubringen. Doch kommt dies offenbar daher, daß bei einer außerordentlich geringen Konzentration an freier Säure die verdünnte kolloidale Lösung sehr beständig ist. Auf die Färbung des Hydrosulfitanions kann die Farbe der freien Säure nicht zurückgeführt werden, da die Lösung der Hydrosulfitsalze nicht gefärbt ist. Es bleibt somit nur noch die Eigenfarbe des sauren Anions HS_2O_4 oder die des undissoziierten Säuremoleküls übrig. Da aber die hydroschweflige Säure eine sehr starke Säure ist, so haben diese beiden letzten Annahmen keinen großen Grad der Wahrscheinlichkeit für sich.

Betreffs der Leitfähigkeit und Stärke der hydroschwefligen Säure siehe Teil I, S. 71 und 78.

Basizität der hydroschwefligen Säure.

Die hydroschweflige Säure ist nach ihrer Molekularformel eine zweibasische Säure, es wären also als ihre Derivate sowohl saure als neutrale Salze zu erwarten. Jedoch sind wegen der außerordentlichen Unbeständigkeit des Hydrosulfitanions bei Gegenwart von Wasserstoffionen die sauren Salze nicht existenzfähig und darum nicht darstellbar. Die von Großmann[2]) angeblich hergestellten sauren Hydrosulfite sind nach den Untersuchungen von Bazlen[3]) keine sauren Salze der hydroschwefligen Säure, sondern Zinkcalciumhydrosulfitdoppelsalze. Auch die Behauptung Großmanns, daß in der fertigen Reaktionslösung von Zink auf Natriumbisulfit ein saures Natriumhydrosulfit enthalten sei, weil diese Lösung noch eine bestimmte Menge Alkali zur Neutralisation verbrauche, ist nach Bernthsen[4]) nicht richtig, weil schon nach Zusatz weniger Tropfen Alkali Zinkhydroxyd ausgeschieden wird. Weiter wird auch aus der noch nicht mit Kalk neutralisierten direkten Reaktionslösung nur ein neutrales Salz $Na_2S_2O_4.2H_2O$ und kein saures Salz abgeschieden. Auch die Annahme von Baumann, Thesmar und Frossard[5]), sowie Prud'-

[1]) Dissertation, Gießen 1903, S. 17.
[2]) J. of the Soc. Chem. Ind. **1898**, 1109; **1899**, 452 u. 453.
[3]) Ber. **38**, 1061 (1905).
[4]) Ber. **33**, 131 (1900).
[5]) Rev. Gen. des Mat. Col. **8**, 353 (1904).

homme[1]), daß in der Reaktionslösung ein Gemenge von sauren Salzen, nämlich von $NaHSO_3$ und $NaHSO_2$ enthalten ist, ist aus den eben angeführten Gründen, sowie auch weiter deswegen nicht haltbar, weil selbst aus alkalischer Reaktionslösung, d. h. mit Natronlauge oder Kalkmilch versetzter Reaktionslösung, in der doch beide sauren Salze neutralisiert sein müßten, nicht ein Gemenge der Salze Na_2SO_3 und Na_2SO_2, sondern nur das Salz $Na_2S_2O_4 . 2H_2O$ abgeschieden wird. Man müßte denn annehmen, daß beim Aussalzen die beiden genannten neutralen Salze die sauren Salze neben freiem Aetznatron zurückbilden. Aber auch diese Möglichkeit ist nach Bernthsen[2]) ausgeschlossen, weil nach Patenten der B. A.- u. S.-F.[3]) auch durch Natronlauge ein kristallisiertes Hydrosulfit ausgesalzen wird, das nach Bazlen[4]) einzig und allein die Zusammensetzung $Na_2S_2O_4 . 2H_2O$ hat.

Gegen die Existenz der Salze $NaHSO_2$ und $NaHSO_3$ in der Reaktionslösung spricht weiter, daß Zinkstaub auf eine solche Lösung nicht mehr einwirkt, was doch bei Gegenwart von Wasserstoffionen sicher der Fall sein müßte, sowie weiter, daß bei Zusatz von Chlorcalcium Calciumhydrosulfit CaS_2O_4 ausfällt, was bei Gegenwart der sauren Salze bestimmt nicht der Fall wäre.

Wenn Orloff[5]) behauptet, daß in jeder Natriumhydrosulfitlösung neutrale und saure Produkte vorhanden sind, und er dies damit zu beweisen sucht, daß er Hydrosulfit bei Luftzutritt in Wasser löst und nun größere oder kleinere Mengen Natronlauge zur Neutralisation der Lösung verbraucht, so ist dies ohne weiteres nach Bernthsen und Bazlen[6]) so zu erklären, daß durch die Oxydation des Hydrosulfits nach der Gleichung

$$Na_2S_2O_4 + O + H_2O = 2NaHSO_3$$

in der Lösung Natriumbisulfit entsteht, welches Natronlauge zu seiner Neutralisation erfordert. Löst man dagegen reines, frisches Hydrosulfit unter sorgfältigem Luftausschluß in ausgekochtem Wasser auf und setzt etwas Phenolphthalein zu, so ruft der erste Tropfen Natronlauge bereits eine bleibende Rotfärbung hervor.

---

[1]) Rev. Gen. des Mat. Col. **9**, 1 (1905); vgl. auch Bull. Soc. Chim. (3), **33**, 129 (1905).

[2]) Ber. **38**, 1056 (1905).

[3]) Oesterreich. Patent 5975.

[4]) Ber. **38**, 1058 (1905).

[5]) Formaldehyd, der bisherige Stand seiner wissenschaftlichen Erkenntnis und technischen Verwendung. Leipzig 1909, Barth.

[6]) Ber. **43**, 501 (1910).

Zersetzung der hydroschwefligen Säure.

Der Zerfall der hydroschwefligen Säure ist von Jul. Meyer[1]) in qualitativer Weise aufgeklärt worden. Säuert man eine Lösung von Natriumhydrosulfit mit Salzsäure an, so wird sie bekanntlich gelblich-orange und scheidet reichlich Schwefel ab, wobei gleichzeitig Geruch nach SO_2 kräftig auftritt. Kocht man diese Lösung unter Luftabschluß und versetzt sie nachher mit Chlorbarium, so ist keine Schwefelsäure nachzuweisen, was bereits Bernthsen[2]) mitteilt. Es haben sich also bei der Zersetzung keine Polythionsäuren gebildet, die bei Vorhandensein von Schwefelwasserstoff entstanden wären. Somit ist also auch Schwefelwasserstoff kein Zersetzungsprodukt der freien hydroschwefligen Säure, und auch der ausgeschiedene Schwefel kann somit nicht einer Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure seine Existenz verdanken. Der ausgeschiedene Schwefel entsteht vielmehr aus der unbeständigen, freien Thioschwefelsäure. Die freie hydroschweflige Säure zerfällt also nicht nach der Gleichung:

$$3H_2S_2O_4 + 3H_2O = H_2S + 5H_2SO_3,$$

sondern nach der Gleichung:

$$2H_2S_2O_4 + H_2O = H_2S_2O_3 + 2H_2SO_3.$$

Ueber eine quantitative Verfolgung der Zersetzung der freien hydroschwefligen Säure durch Leitfähigkeitsmessungen siehe Teil I, S. 72, wo nachgewiesen wird, daß in sehr verdünnten Lösungen die Existenzdauer der freien Säure noch eine ziemlich beträchtliche ist. Der Reaktionsmechanismus des Zerfalles der freien Säure ist übrigens noch nicht aufgeklärt. Jedenfalls dürften ultramikroskopische Untersuchungen über das Auftreten von freiem Schwefel in zerfallender hydroschwefliger Säure Aufklärung bringen.

Die chemischen Eigenschaften der freien Säure, die auf Reaktionen des Hydrosulfitanions beruhen, sind natürlich die gleichen wie die der hydroschwefligsauren Salze.

---

[1]) Habilitationsschrift, Breslau 1903. S. 42; Z. f. anorg. Chem. **34** l. c.
[2]) Ann. **208**, 148 (1881).

II. Organische Chemie.

Ueber Geschichte der organischen Chemie des Hydrosulfits siehe Teil I, S. 41 ff. und diesen Teil II, Abschnitt III und IV.

Zunächst sollen diejenigen Reaktionen des Hydrosulfits mit organischen Stoffen besprochen werden, bei welchen das Hydrosulfit lediglich als Reduktionsmittel wirkt, ohne mit den organischen Stoffen sich zu kondensieren. Sodann sollen erst solche Reaktionen zur Erörterung gelangen, welche zur Bildung von organischen Derivaten des Hydrosulfits führen.

A. Reaktionen des Hydrosulfits mit organischen Stoffen, wo Hydrosulfit lediglich als Reduktionsmittel wirkt.

Hierher gehören alle diejenigen Reaktionen, welche der Verwendung des Hydrosulfits im größten technischen Maßstabe in der Färberei und Druckerei der Küpenfarbstoffe, sowie im Aetzdruck zugrunde liegen, sowie diejenigen Reaktionen des Hydrosulfits, die in kleinem Maßstabe der präparativen Darstellung von organischen Stoffen sowie ihrer Konstitutionsbestimmung für wissenschaftliche Zwecke im Laboratorium dienen. Es sollen aber hier nur die Reaktionen zur Sprache kommen, die in der wissenschaftlichen Literatur veröffentlicht sind, die aber gleichzeitig nur einen kleinen Teil der Verwendungsmöglichkeit des Hydrosulfits als Reduktionsmittel zu organischen Zwecken erschöpfen. Ein sehr großer Teil der hierher gehörigen Reaktionen ist in der Patentliteratur enthalten, die in ihren Grundzügen in Abschnitt IV dieser Monographie besprochen wird.

Wir wollen mit der wichtigsten Reduktionsreaktion des Hydrosulfits beginnen, nämlich mit der

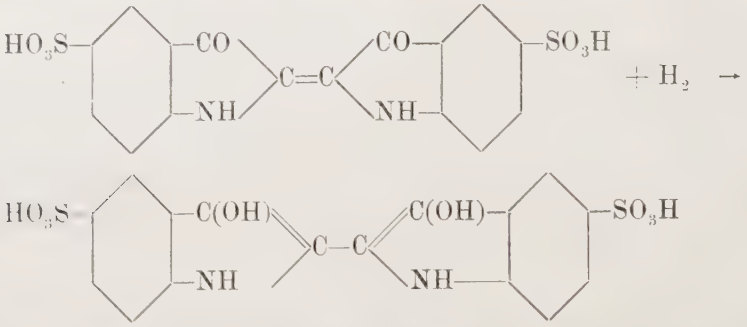
1. Reduktion des Indigo.

Der Indigo wird bekanntlich in alkalischer Lösung durch Hydrosulfit zu Indigweiß reduziert nach der Reaktion:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\!>\!C{=}C\!<\!\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\!>\!C_6H_4 + H_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C(OH)\\NH\end{matrix}\!>\!C{-}C\!<\!\begin{matrix}C(OH)\\NH\end{matrix}\!>\!C_6H_4.$$

Bei dieser Reaktion soll nach Vaubel[1]) eine Zwischenstufe, der rote Dihydroindigo entstehen. In ganz analoger Weise geht die Reduktion des indigodisulfosauren Natriums resp. der freien Säure zu indigweißdisulfosaurem Natrium resp. der freien Säure nach der Reaktion



vor sich. Hierzu ist zu vergleichen Teil I, S. 13 und Abschnitt III des vorliegenden Teils.

Quantitative Bestimmung des Indigos durch Hydrosulfit.

Die eben erwähnte Reduktion des Indigos durch Hydrosulfit kann zur quantitativen Bestimmung der verschiedenen Indigosorten des Handels dienen. Ueber die Indigoanalyse im allgemeinen und insbesondere über die mit Hydrosulfit ist vor allem das Buch: „Indigo Rein B. A.- u. S.-F." einzusehen[2]).

Die Methode der Indigobestimmung mit Hydrosulfit stammt, wie bereits in Teil I erwähnt, von Schützenberger[3]) und wurde dann von Müller[4]), Tiemann und Preuße[5]) sowie Bernthsen und Drews[6]) vervollkommnet. Nach den Angaben der B. A.- u. S.-F. eignet sich die Hydrosulfitmethode aus folgenden Gründen am besten zum Titrieren des Indigblaus:

„1. Sie gibt die genauesten Zahlen für den Gehalt an Indigblau,

---

[1]) Quantitative Bestimmung organischer Substanzen, II, S. 483. Berlin 1902, J. Springer.

[2]) Eine sorgfältige, vollständige Zusammenstellung der verschiedenen Methoden zur Indigoanalyse siehe in der Dissertation: „Indigo en zijn Onderzoek" von J. E. Tulleken. Leiden 1900, J. M. N. Kapteijn.

[3]) Schützenberger und Risler, Bull. Soc. Chim. (2) **19**, 152—156 (1873); **20**, 145—149 (1873).

[4]) Bull. Soc. Ind. Mulhouse 1874, 32. Americ. Chemist. **5**, 128.

[5]) Ber. **12**, 1768—1789 (1879).

[6]) Ber. **13**, 2383—2385 (1880).

weil das Hydrosulfit von den Verunreinigungen des Indigos nicht beeinflußt wird.

2. Sie beansprucht die kürzeste Zeit (5 bis 6 Stunden) und die kleinste Menge Substanz (0,1 bis 0,2 g) zu ihrer Ausführung.

3. Sie ist infolge des leicht erkennbaren Farbenumschlags am wenigsten subjektiven Fehlern ausgesetzt."

Man stellt zunächst die Hydrosulfitlösung auf einen fast reinen Indigo von bekanntem Gehalt, den Normalindigo, oder „Gebrauchstyp" ein, zu dessen Gehaltsbestimmung wieder ein chemisch völlig reiner, 100 %iger Indigo, „der Urtyp", erforderlich ist. Ueber die Herstellung des chemisch reinen Indigos siehe Indigo Rein B. A.- u. S.-F. S. 15 [1]). Ebendaselbst sehe man auch die Methodik zum Sulfurieren des Indigos S. 17, sowie die Apparatur und genaue Ausführung der Titration S. 19 bis 21 ein. Zu einer abgemessenen Quantität der sulfurierten Lösung des Urtyps läßt man unter Luftabschluß Hydrosulfitlösung bis zur Entfärbung des Indigos zufließen und stellt dann mit derselben Hydrosulfitlösung die Normalindigolösung des Gebrauchstyps ein. Diese nunmehr eingestellte Normalindigolösung ist für längere Zeit dazu bestimmt, Vergleichswerte für die zu untersuchenden verschiedenen Indigosorten des Handels zu bieten, die stets in der gleichen Weise wie der Gebrauchstyp behandelt werden. Ein Gehalt des Indigos an Indigorot schadet bei der Hydrosulfitmethode nur sehr wenig, da letzteres zuerst nur das Indigblau reduziert und erst später das Indigrot. Das Ende der Titration für Indigblau kann man einigermaßen scharf an dem Farbenübergang von Blau in Violett erkennen. Betreffs einer gravimetrischen Analyse des Indigos nach der Küpenmethode, bei welcher Hydrosulfit zur Verwendung kommt, vergleiche man ebenfalls das Indigobuch S. 28 bis 32.

2. Reduktion der Azogruppe.

Betreffs der Reduktion der Azogruppe mit Hydrosulfit liegen ausführliche Arbeiten von E. Grandmou'gin [2]) vor. Für Zwecke

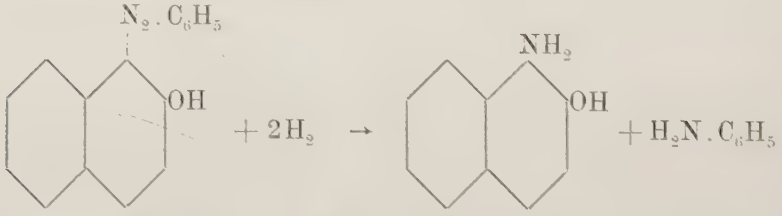
[1]) Vgl. auch Möhlau und Zimmermann, Z. f. Farben- u. Textilind. **2**, 269 (1903), sowie Wangerin und Vorländer, Ibid. **1**, 283 (1902); endlich noch Binz, Ibid. **2**, 281 (1903); Binz und Kufferath, Färberzeitung **1903**, 226; Binz, V. Internat. Kongreß f. angew. Chem. 1903, **2**, 842 (1904) und R. Möhlau, Ibid. 836.

[2]) E. Grandmougin, I, Ber. **39**, 2494 (1906); II, Ber. **39**, 3561—3564 (1906); III, Ber. **39**, 3929—3932 (1906); IV, Ber. **40**, 422—423 (1907), Ibid. 858 bis 859 (1907); V, Ber. **40**, 4205—4208 (1907); Journ. f. prakt. Chem. (2) **76**, 124 bis 142 (1906).

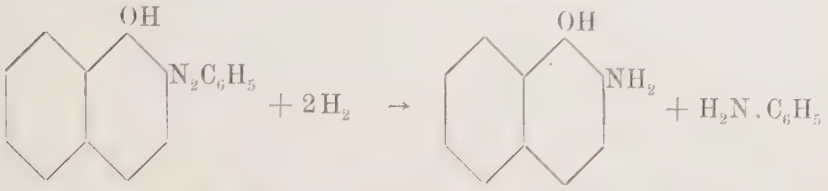
der Konstitutionsbestimmung an Azokörpern sowie der präparativen Herstellung der Spaltungsprodukte wird außer dem Hydrosulfit das Zinnchlorür verwendet; doch hat letzteres den Uebelstand, daß meistens nur die Komponente der Spaltung sich leicht isolieren läßt, die sich als salzsaures Salz oder als Zinndoppelsalz in überschüssiger Salzsäure schwer löslich abscheidet oder aber auch als freie Sulfosäure abgeschieden wird, während das zweite Spaltungsprodukt gelöst bleibt und meist nur durch die umständliche und langwierige Operation des Entzinnens zu gewinnen ist. Da bei der Hydrosulfitmethode die Trennung meist leichter ist, ist sie oft zweckmäßiger. Besonders einfach liegen die Verhältnisse dann, wenn das eine Spaltungsprodukt ein flüchtiges Amin ist.

Der Azokörper wird in wäßriger Lösung oder, wenn er in Wasser unlöslich ist, in alkoholischer Lösung erhitzt und in der Hitze entweder trockenes oder in sehr wenig Wasser gelöstes Natriumhydrosulfit bis zum Entfärben zugefügt. Auch wenn der Körper in Alkohol unlöslich ist, kann er durch Hydrosulfit, wenn man eine feine alkoholische Suspension herstellt, reduziert werden. Die Lösung muß neutral oder alkalisch sein, da in saurer Lösung das Hydrosulfit sich vor der Reduktionswirkung zersetzt.

Es sollen nun zunächst einige Azoverbindungen beispielsweise besprochen werden, bei denen mit Hilfe des Hydrosulfits eine glatte, vollkommene Aufspaltung an der Azogruppe eintritt. Benzolazo-β-Naphthol, das in siedendem Alkohol gelöst ist, wird durch Hydrosulfit glatt zu Anilin und Amido-β-Naphthol aufgespalten nach der Gleichung:



Durch Einblasen von Wasserdampf wird nach vollzogener Reduktion der Alkohol samt dem gebildeten Anilin übergetrieben, während im Kolben das kristallinische Amido-β-Naphthol zurückbleibt. In ganz analoger Weise ergibt die Aufspaltung von 2-Benzolazo-α-Naphthol Anilin und 2-Amido-1-Naphthol nach der Reaktion:

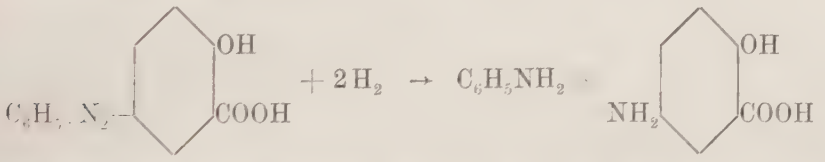


Die Reduktion mit Hydrosulfit ist einfacher, wenn der Azokörper, was häufig der Fall ist, in Alkali löslich ist. Dies gilt z. B. für das

Oxyazobenzol, welches bei der Aufspaltung Anilin und para-Amidophenol liefert nach der Reaktion:

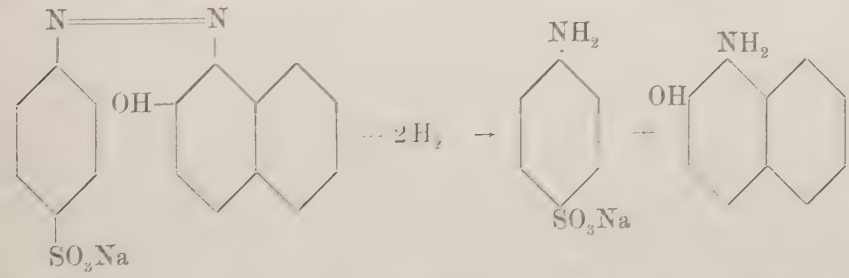
$$C_6H_5.N=N.C_6H_4.OH + 2H_2 \rightarrow C_6H_5.NH_2 + H_2N.C_6H_4OH.$$

In analoger Weise liefert die Benzolazosalizylsäure Anilin und para-Amidosalizylsäure nach der Reaktion:

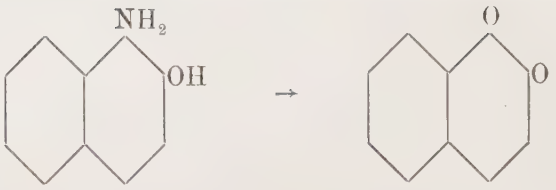


Man kann nach dieser Methode bequem die freie para-Amidosalizylsäure darstellen.

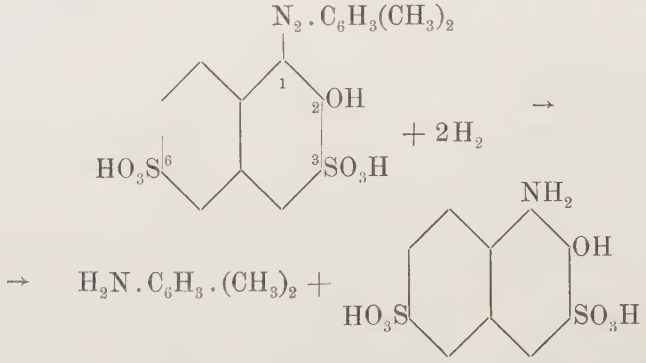
Eine typische Spaltung eines Azofarbstoffes ist die Spaltung von Orange II, welches bekanntlich durch Kuppeln von diazotierter Sulfanilsäure mit β-Naphthol gebildet wird. Bei der Spaltung bildet sich Amidonaphthol und freie Sulfanilsäure nach der Reaktion:



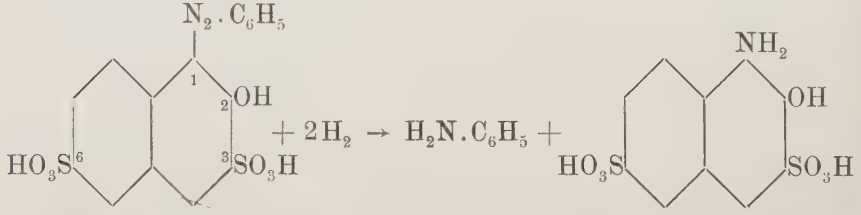
Beim Abkühlen der heißen Lösung scheidet sich das Amidonaphthol ab, während aus dem Filtrat die Sulfanilsäure durch Zusatz von Salzsäure ausgefällt werden kann. Aus dem freien Amidonaphthol kann man durch Oxydation mit Kaliumbichromat in schwefelsaurer Lösung bequem das β-Naphthochinon nach



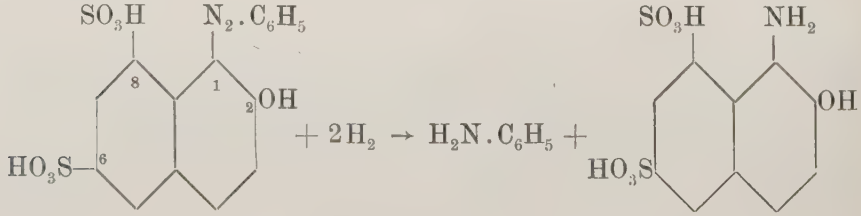
erhalten. Des weiteren wurden von Grandmougin verschiedene technische Azofarbstoffe aufgespalten. So liefert das Ponceau 2 R, d. i. Xylidin-azo-β-Naphthodisulfosäure R, bei der Reduktion Xylidin, welches mit Wasserdampf abgeblasen werden kann und das saure Natriumsalz der 1-Amido-2-Naphthol-3,6-Disulfosäure nach der Reaktion:



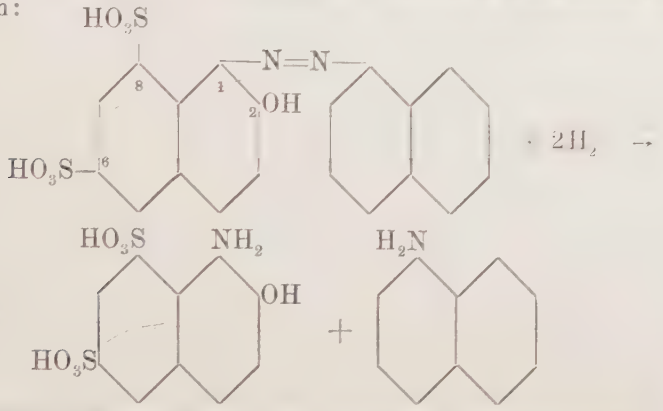
Das Ponceau 2 G, d. i. Anilin-Azo-β-Naphtholdisulfosäure R, liefert bei der Spaltung Anilin und 1-Amido-2-Naphthol-3,6-Sulfonsäure nach der Reaktion:



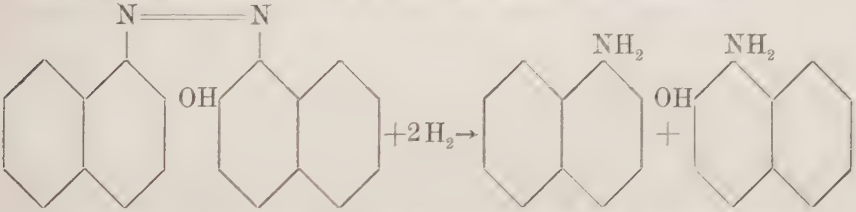
Das Orange G, d. i. Anilin-Azo-β-Naphtholdisulfosäure G, liefert bei der Spaltung Anilin und 1-Amido-2-Naphthol-6,8-Disulfosäure nach der Reaktion:



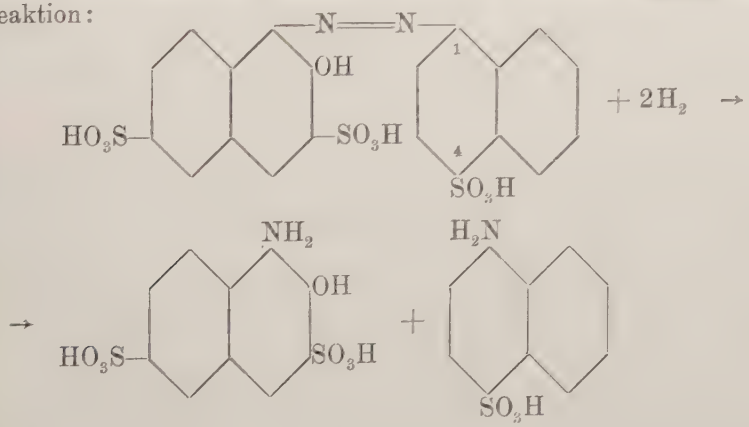
Das Kristallponceau, d. i. α-Naphthylamin-azo-β-Naphtholdisulfosäure G, liefert bei der Aufspaltung α-Naphthylamin und ebenfalls 1-Amido-2-Naphthol-6,8-Disulfosäure als saures Natriumsalz nach der Reaktion:



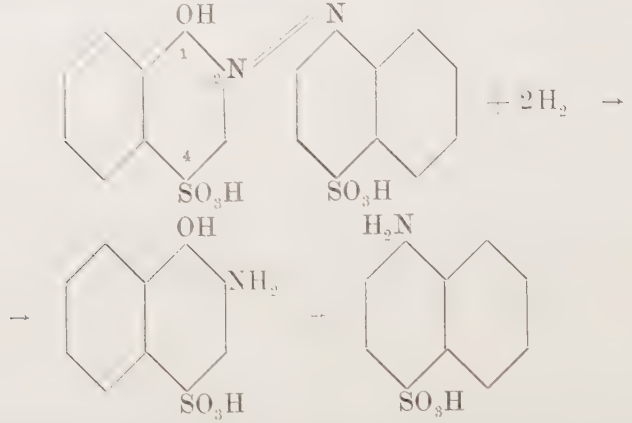
Hierher gehört auch das technisch außerordentlich wichtige α-Naphthylaminbordeaux, das bei der Spaltung zerfällt in α-Naphthylamin und Amido-β-Naphthol nach der Reaktion:



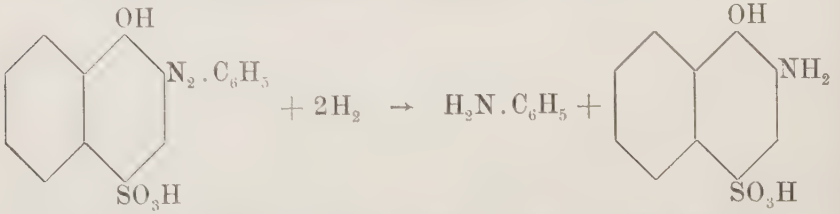
Das Bordeaux S, d. i. Naphthionsäure-azo-β-Naphtholdisulfosäure R, spaltet sich in die wenig lösliche Naphthionsäure und das saure Natriumsalz der 1-Amido-2-Naphthol-3,6-Disulfonsäure nach der Reaktion:



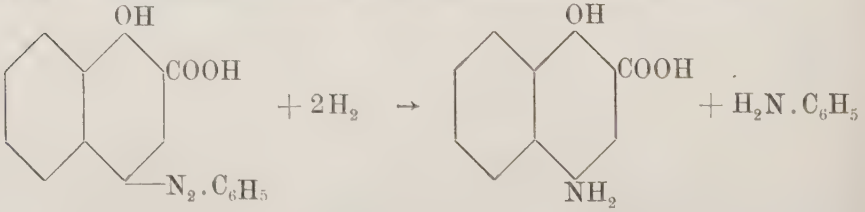
Das Azorubin, d. i. Naphthionsäure-azo-α-Naphthol-α-Sulfonsäure, wird glatt reduziert zu Naphthionsäure und 1-Naphthol-2-Amido-4-Sulfosäure nach der Reaktion:



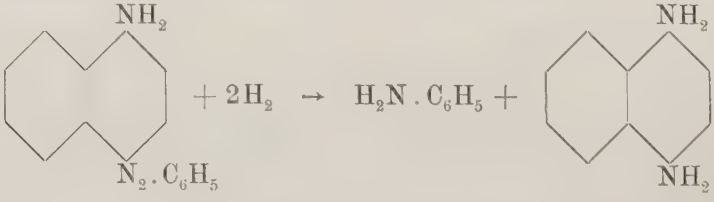
Die Anilin-azo-α-Naphthol-α-Sulfosäure wird zu Anilin und ebenfalls 1-Naphthol-2-Amido-4-Sulfosäure, die in schwer löslichen Kristallen sich abscheidet, aufgespalten nach:



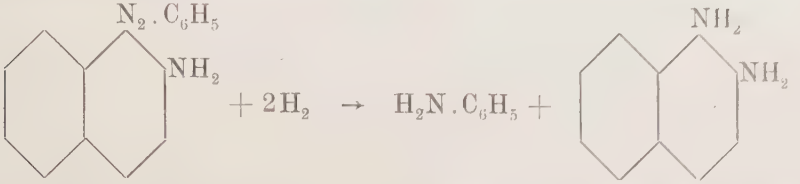
Die Benzol-azo-α-oxynaphthoësäure wird zu Anilin und 4-Amido-1-oxynaphthoësäure aufgespalten nach der Reaktion:



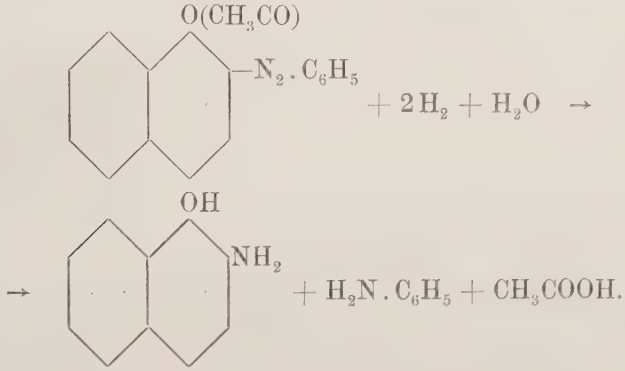
Das Benzol-azo-α-Naphthylamin wird zu Anilin und 1,4-Naphthylendiamin reduziert nach der Gleichung:



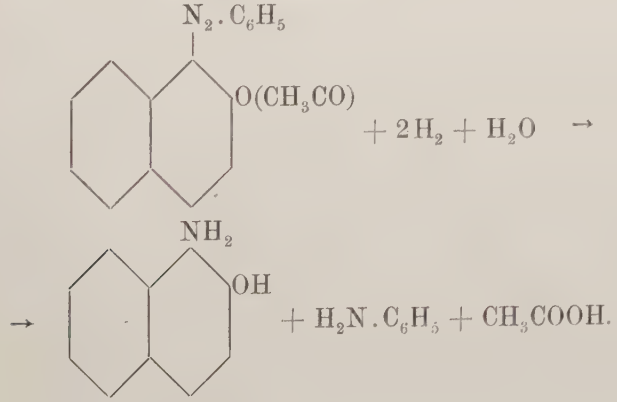
eine Reaktion, die sich gut zur Herstellung des Naphthylendiamin eignet. Das Benzol-azo-β-Naphthylamin läßt sich ebenfalls in alkoholischer Lösung zu Anilin und 1,2-Naphthylendiamin spalten nach der Reaktion:



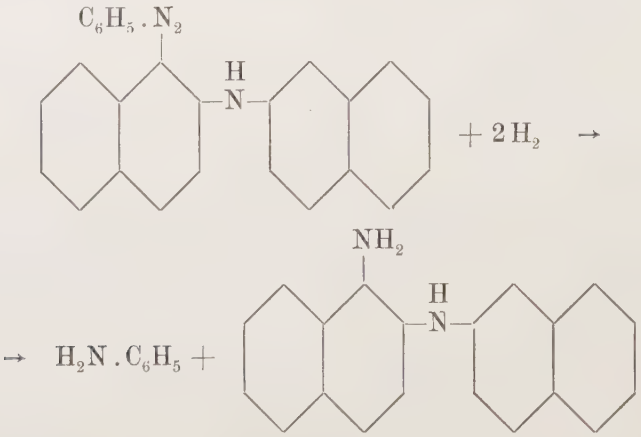
Bei der Reduktion von azetylierten Azoverbindungen kann Verseifung der Azetylgruppe eintreten. So erhält man bei der Reduktion des Azetyl-1,2-Benzol-azo-α-Naphthol nicht das in der Hydroxylgruppe azetylierte 1,2-Amidonaphthol, sondern 2-Amido-1-Naphthol nach der Reaktion:



Auch das azetylierte Benzol-azo-β-Naphthol wird bei der Reduktion in alkoholischer Lösung verseift und liefert Anilin und Amido-β-Naphthol nach der Reaktion:



Die Reduktion des Benzol-azo-β-β-Dinaphthylamin mit Hydrosulfit wurde von O. Fischer und S. Eilles[1]) durchgeführt und ergibt Anilin und das schwer lösliche α-Amino-β-β-Dinaphthylamin nach der Reaktion:



Die glatt verlaufende Reduktion der Azokörper mit Hydrosulfit ist von H. Franzen und P. Stieldorf[2]) quantitativ untersucht worden. Die Reaktion zwischen Azokörpern, z. B. Helianthin und Hydrosulfit, kann nach einer der beiden folgenden Reaktionen verlaufen:

I.

$$C_6H_4\begin{cases}SO_3Na\\N{=}N{-}C_6H_4{-}N(CH_3)_2\end{cases} + 2Na_2S_2O_4 + 4H_2O =$$

$$C_6H_4\begin{cases}SO_3Na\\NH_2\end{cases} + C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\NH_2\end{cases} + 4NaHSO_3.$$

II.

$$C_6H_4\begin{cases}SO_3Na\\N{=}N{-}C_6H_4{-}N(CH_3)_2\end{cases} + Na_2S_2O_4 + 3H_2O =$$

$$C_6H_4\begin{cases}SO_3Na\\NH_2\end{cases} + C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\NH_2\end{cases} + NaHSO_3 + NaHSO_4.$$

Um zwischen diesen beiden Gleichungen zu entscheiden, kann man den Jodverbrauch der Hydrosulfitlösung vor und nach der Ein-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. (2) **79**, 562—568 (1909).
[2]) Ibid. **76**, 467—471 (1907).

wirkung auf den Azokörper bestimmen. Nach der Reaktion kann nur mehr das Bisulfit Jod verbrauchen. Nun entsteht nach Gleichung I doppelt so viel Bisulfit als nach Gleichung II. Da nun 1 Mol. Natriumhydrosulfit 6 Atome Jod zur Oxydation braucht nach der Gleichung:

$$Na_2S_2O_4 + 6J + 4H_2O = 2NaHSO_4 + 6HJ,$$

dagegen Natriumsulfit nur 2 Atome Jod braucht nach:

$$Na_2SO_3 + 2J + H_2O = Na_2SO_4 + 2HJ,$$

so muß bei Reaktion nach Gleichung I die Lösung nach Einwirkung auf den Azokörper nur mehr $^2/_3$ der Jodmenge verbrauchen, welche vor der Einwirkung erforderlich war, dagegen darf nach Gleichung II nur mehr $^1/_3$ der Jodmenge verbraucht werden. Die von den Verfassern gefundenen Versuchsresultate sind nun die folgenden:

I. 25 ccm Natriumhydrosulfitlösung verbrauchten 17 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.

25 ccm derselben Hydrosulfitlösung verbrauchten nach der Behandlung mit p-Sulfanilsäure-azo-α-Naphthol 11,4 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.

25 ccm derselben Hydrosulfitlösung verbrauchten nach der Behandlung mit $NaSO_3 . C_{10}H_6 . N{=}N . C_{10}H_4(OH)(SO_3Na)_2$ 11,5 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.

25 ccm derselben Hydrosulfitlösung verbrauchten nach der Behandlung mit Helianthin 11,3 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.

II. 20 ccm Natriumhydrosulfitlösung verbrauchten 31,8 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.

20 ccm derselben Hydrosulfitlösung verbrauchten nach der Behandlung mit p-Sulfanilsäure-azo-α-Naphthol 21,0 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.

20 ccm derselben Hydrosulfitlösung verbrauchten nach der Behandlung mit Helianthin 21,0 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.

Man sieht also, daß die Reaktion nach Gleichung I verläuft. Man kann aber auch die bei der Reaktion entstehende Menge Schwefelsäure bestimmen, indem man vor und nach der Einwirkung des Hydrosulfits auf den Azokörper eine Sulfatanalyse durchführt. Die Verfasser erhielten die folgenden Versuchsresultate:

I. 50 ccm Hydrosulfitlösung (enthaltend 0,4813 g techn. Natriumhydrosulfit) gaben 0,0224 g $BaSO_4$.

50 ccm derselben Hydrosulfitlösung gaben nach der Behandlung mit Helianthin 0,0537 g $BaSO_4$.

II. 50 ccm Hydrosulfitlösung (enthaltend 0,5233 g techn. Natriumhydrosulfit) gaben 0,0478 g $BaSO_4$.
50 ccm derselben Hydrosulfitlösung gaben nach der Behandlung mit Helianthin 0,0825 g $BaSO_4$.

III. 50 ccm Hydrosulfitlösung (enthaltend 0,5844 g techn. Natriumhydrosulfit) gaben 0,0812 g $BaSO_4$.
50 ccm derselben Hydrosulfitlösung gaben nach der Behandlung mit Helianthin 0,1043 g $BaSO_4$.

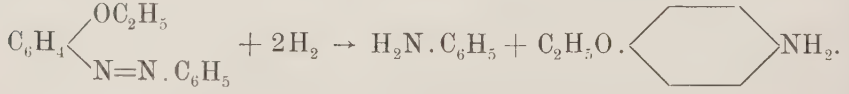
IV. 100 ccm Hydrosulfitlösung (enthaltend 0,5179 g techn. Natriumhydrosulfit) gaben 0,0570 g $BaSO_4$.
100 ccm derselben Hydrosulfitlösung gaben nach der Behandlung mit p-Sulfanilsäure-azo-α-Naphthol 0,0633 g $BaSO_4$.

Wie man sieht, tritt nur eine sehr kleine Vermehrung der Schwefelsäure ein, so daß auch hieraus zu schließen ist, daß die Reaktion nach Gleichung I verläuft.

Von Grandmougin sind auch Fälle untersucht worden, bei welchen bei der Aufspaltung der Azoverbindung keine vollständige Reduktion eintritt, sondern sich Hydrazoverbindungen bilden. Reduziert man z. B. Azobenzol in alkoholischer Lösung mit Hydrosulfit, so bekommt man glatt und fast quantitativ Hydrazobenzol. Reduziert man den Aether des para-Oxyazobenzols, dem die Formel

$$C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\N{=}N.C_6H_5\end{cases}$$

zukommt, so bekommt man zum Teil die entsprechende Hydrazoverbindung, zum Teil aber Anilin und para-Phenetidin nach der Reaktion:



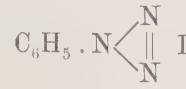
3. Reduktion der Diazoniumsalze.

Sie sei im Anschluß an die Reduktion der Azoverbindungen besprochen, wenn bei ihr auch bereits Kondensationen mit dem Hydrosulfitmolekül eintreten.

Grandmougin hat die Reduktion der Diazoniumsalze sowohl in saurer Lösung [1]) als auch in alkalischer Lösung [2]) untersucht. Zu einer Suspension von 250 g Hydrosulfit in 250 ccm Wasser ließ er

[1]) Ber. **40**, 422—423 (1907).
[2]) Ber. **40**, 858—859 (1907).

unter gutem Umrühren und Kühlen eine Diazoniumsalzlösung zufließen, die aus 93 g Anilin, 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure, 1000 ccm Wasser und 75 g Natriumnitrit in bekannter Weise hergestellt wurde. Es scheidet sich eine mit einem öligen Körper durchtränkte kristallinische Substanz ab. Der ölige Körper ist Diazobenzolimid, welches einem Viertel des angewendeten Anilins entspricht:



Diazobenzolimid.

Die kristallinische Substanz ist Phenylbenzolsulfazid:

$$C_6H_5 . NH . NH . SO_2 . C_6H_5.$$

Durch Oxydation gibt diese letztere Substanz Benzoldiazosulfon (benzolsulfinsaures Diazobenzol):

$$C_6H_5 . N_2 . SO_2 . C_6H_5.$$

In der Mutterlauge der ölig-kristallinischen Abscheidung befindet sich phenylhydrazinsulfonsaures Natrium $C_6H_5NH . NH . SO_3Na$, welches das Hauptprodukt der Reaktion darstellt. Dieselben Resultate erhält man, wenn man statt Diazoniumsulfat Diazoniumchlorid verwendet. Läßt man das Hydrosulfit in der Wärme einwirken, so bildet sich unter Stickstoff- und Schwefligsäureentwicklung hauptsächlich Phenol, in geringer Menge auch Phenyldisulfid. Läßt man dagegen in alkalischer Lösung Hydrosulfit auf Diazoniumsalzlösung einwirken, so wird, wie mit alkalischer Stannitlösung, die Diazogruppe durch Wasserstoff ersetzt, und man erhält mit geringer Ausbeute Benzol.

4. Reduktion der Nitrogruppe.

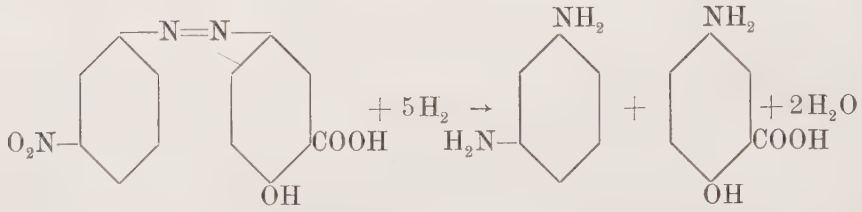
Die Nitrogruppe wird durch Hydrosulfit zur Amidogruppe reduziert [1]), doch erfolgt die Reduktion des Nitrobenzols zu Anilin nur schwer, dagegen läßt sich das ortho-Nitrophenol in alkalischer Lösung glatt zu ortho-Amidophenol reduzieren; nach Grandmougin ist die Reduktionsmethode mit dem billigeren Schwefelnatrium fast ebenso gut. Auch para-Nitrophenol wird in alkalischer Lösung von Hydrosulfit glatt zu para-Amidophenol reduziert.

---

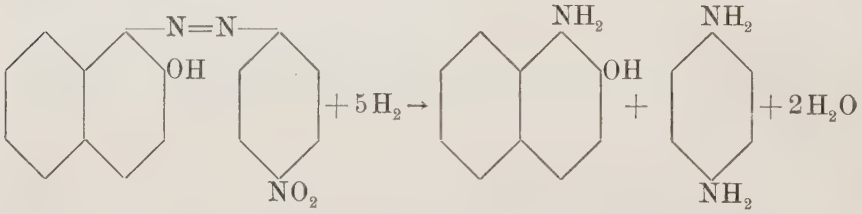
[1]) P. Goldberger, Oesterr. Chem.-Ztg. **3**, 470; Chem. Zentralbl. **1900**, I, 1014; P. Aloy, A. Frébaut und A. Rabaut, Chem. Zentralbl. **1905**, I, 1602 u. II, 229; F. Gaeß, Ber. **32**, 232 (1899); Grandmougin, Journ. f. prakt. Chem. l. c. S. 135.

5. Reduktion von nitrierten Azokörpern.

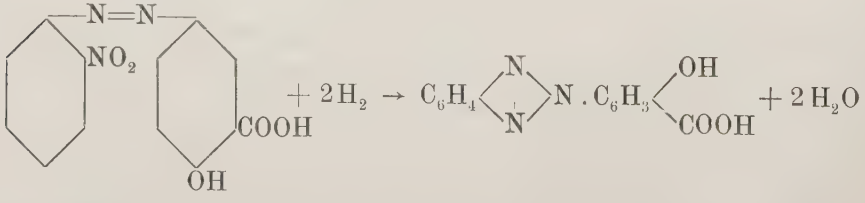
Bei nitrierten Azokörpern wird entweder die Nitrogruppe durch Hydrosulfit unter Aufspaltung des Azokörpers glatt zur Amidogruppe reduziert oder es treten kompliziertere Reaktionen, wie z. B. bei orthonitrierten Azokörpern, ein. wo sich Azimide oder Azimidoxyde bilden. So wird z. B. die m-Nitrobenzol-azo-Salizylsäure (Alizaringelb GG) zu m-Phenylendiamin und Amidosalizylsäure gespalten nach der Gleichung:



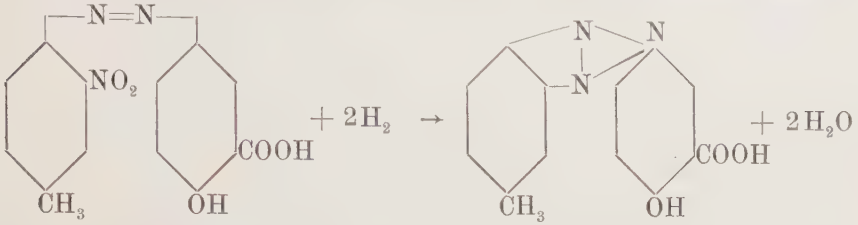
In analoger Weise wird die p-Nitrobenzol-azo-Salizylsäure (Alizaringelb R) in p-Phenylendiamin und Amidosalizylsäure gespalten. Hier ist auch das technisch sehr wichtige Pararot zu erwähnen, das gespalten wird in Amidonaphthol und p-Phenylendiamin nach:



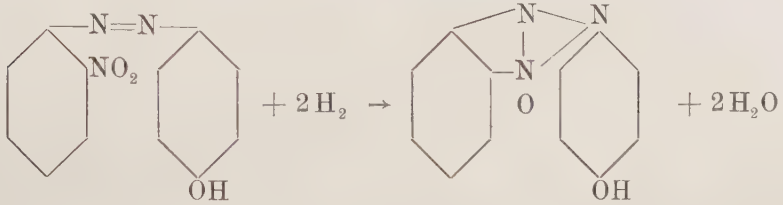
Die o-Nitrobenzol-azo-Salizylsäure dagegen liefert bei der Reaktion in alkalischer Lösung mit Hydrosulfit die p-Oxyphenylphentriazol-Karbonsäure nach der Gleichung:



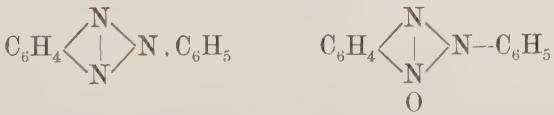
Ebenso kommt man bei der Reduktion der o-Nitrotoluol-azo-Salizylsäure zu der p-Oxyphenyl-toluylen-triazol-Karbonsäure:



In anderen Fällen kann man bei der Reduktion der o-nitrierten Azoverbindungen das zuerst gebildete Azimidoxyd fassen. So erhält man bei der Reduktion des o-Nitrobenzol-azophenols in alkoholischer Lösung glatt das entsprechende p-Oxyphenyl-azimidobenzoloxyd nach der Gleichung:



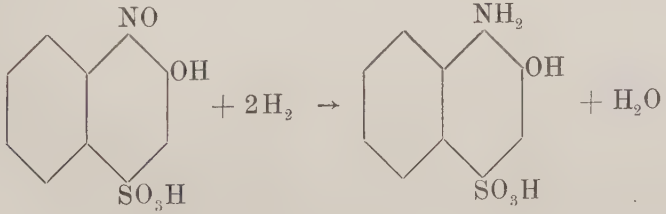
das man leicht in das p-Oxyphenylphentriazol mit Zinnchlorür überführen kann. Bei der Reduktion des o-Nitroazobenzols erhält man nach Grandmougin mindestens vier Körper, nämlich: Anilin, o-Phenylendiamin, Phenylazimidobenzol und Phenylazimidobenzoloxyd, von denen den beiden letzteren folgende Konstitutionsformeln zukommen:



Phenylazimidobenzol Phenylazimidobenzoloxyd

6. Reduktion der Nitrosogruppe.

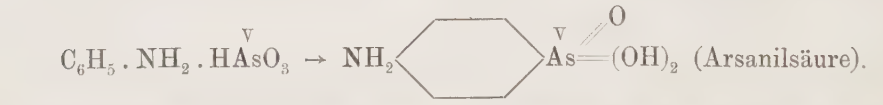
Grandmougin hat die Reduktion des Nitroso-β-Naphthols in alkalischer Lösung untersucht und gefunden, daß sich dabei 1-Amido-2-Naphthol-4-Sulfosäure bildet:



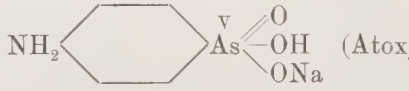
7. Reduktion von organischen Arsenderivaten.

In neuester Zeit hat das Hydrosulfit auch bei der Reduktion von Arsenderivaten, die wegen des neuen Ehrlichschen[1]) Heilmittels für Syphilis, des Salvarsans, Wichtigkeit besitzen, Verwendung gefunden.

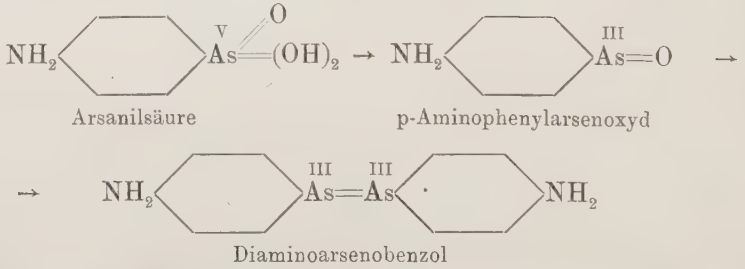
Das wichtigste Ausgangsmaterial für die Arsinsäurederivate ist die Arsanilsäure, die durch Erhitzen von arsensaurem Anilin entsteht:



Das Natriumsalz der Arsanilsäure stellt bekanntlich das Atoxyl, das Heilmittel gegen Schlafkrankheit (Trypanosomen), dar:



Therapeutisch wirksam werden die fünfwertigen Arsenverbindungen erst durch Reduktion zu den ungesättigten dreiwertigen Arsenoverbindungen: diese Reduktion wird entweder im lebenden Körper vorgenommen, z. B. beim Atoxyl oder besser vor Verwendung der Arsinpräparate auf chemischem Wege. Die Arsanilsäure geht bei der Reduktion mit Hydrosulfit je nach den Versuchsbedingungen[2]) über in p-Aminophenylarsenoxyd oder Diaminoarsenobenzol:



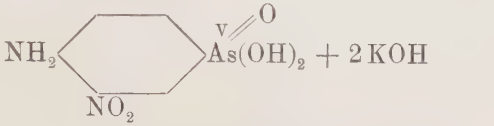
Die Reduktion des Arsenoxydes zu Arsenobenzol geht schon in der Kälte, die der Arsanilsäure zu dem gleichen Stoff in gelinder Wärme vor sich. Da die Arsenoxyde und primären aromatischen Arsinsäuren allgemein zu gelben, in Hydrosulfitlösungen unlöslichen

[1]) Vgl. P. Ehrlichs Vortrag über den jetzigen Stand der Chemotherapie. Ber. **42**, 17—47 (1909).

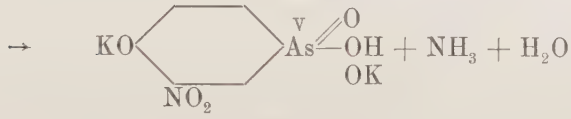
[2]) P. Ehrlich und A. Bertheim, Ber. **43**, 917—927 (1910); **44**, 1260 bis 1269 (1911).

Arsenoverbindungen reduziert werden, so ist Hydrosulfit ein allgemeines Reagens auf die erstgenannten Verbindungen.

Bei der Herstellung des Salvarsans geht man von Nitroarsanilsäure [1]) aus, die man durch Kochen mit Alkali in Nitrooxyphenylarsinsäure verwandelt [1]).

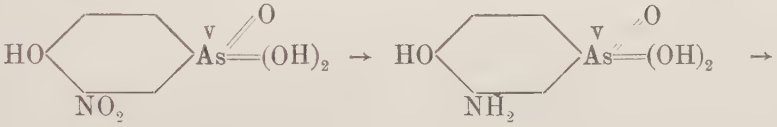


Nitroarsanilsäure

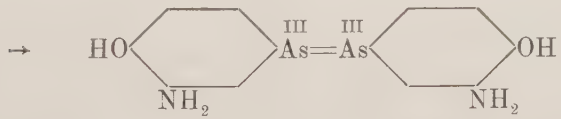


Nitrooxyphenylarsinsäure

Durch Reduktion von Nitrooxyphenylarsinsäure mit Hydrosulfit kann man [2]) zur Aminooxyphenylarsensäure oder zu p,p'-Dioxy-m,m'-Diaminoarsenobenzol, einer Base, deren salzsaures Salz das Salvarsan darstellt, gelangen:



Nitrooxyphenylarsinsäure — Aminooxyphenylarsinsäure



Dioxydiaminoarsenobenzol

8. Reduktion der Karbonylgruppe.

Das Benzil $C_6H_5 . CO . CO . C_6H_5$ wird in alkoholischer Lösung glatt zu Benzoin $C_6H_5 . CO . CH(OH) . C_6H_5$ reduziert. Dagegen konnte Grandmougin das Michlersche Keton

$$CO<\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}$$

nicht zum zugehörigen Hydrol reduzieren, was mit Natriumamalgam durchführbar ist.

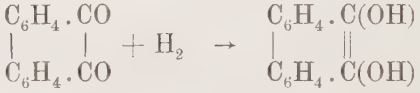
---

[1]) Ueber deren Herstellung siehe A. Bertheim, Ber. **44**, 3093—3098 (1911).

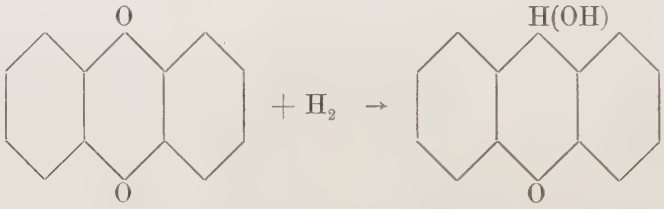
[2]) L. Benda, Ber. **44**, 3449 (1911).

9. Reduktion von Chinonen.

Chinone werden glatt durch Hydrosulfit zu den entsprechenden Hydrochinonen reduziert. Benzochinon liefert z. B. glatt Hydrochinon, ebenso liefert β-Naphthochinon das zugehörige β-Hydronaphthochinon. Ferner kann man mit sehr guter Ausbeute das Phenanthrenchinon zu dem entsprechenden Phenanthrenhydrochinon reduzieren nach der Gleichung:

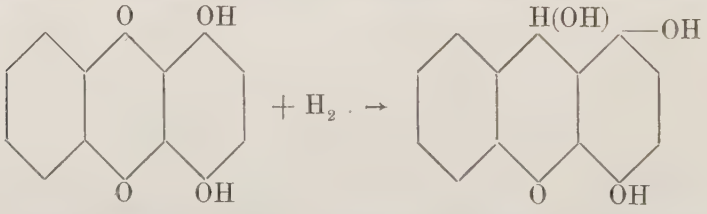


Von besonderer Wichtigkeit ist die Reduktion der Anthrachinonderivate. Das Anthrachinon selbst wird in glatter Weise zum Oxanthranol reduziert nach

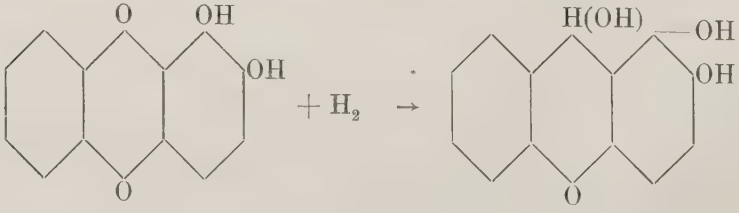


wobei man das Anthrachinon in feiner Verteilung im Alkohol suspendiert.

Fein suspendiertes Chinizarin (ebenfalls in Alkohol) wird durch Hydrosulfit in Chinizarinhydrür übergeführt, wahrscheinlich nach



Alizarin endlich wird in alkalischer Lösung durch Hydrosulfit wahrscheinlich in das 1,2-Dioxy-oxanthranol übergeführt nach



10. Reduktion der Triphenylmethanfarbstoffe.

O. Fischer und A. Fritzen[1]) haben die Reduktion von Triphenylmethanfarbstoffen mit Hydrosulfit untersucht, die einfacher ist als die mit Zink und Salzsäure oder mit Schwefelammonium. Zur Herstellung des Paraleukanilins aus Pararosanilin nach

$$C\overset{OH}{[C_6H_4 \cdot NH_2]_3} + H_2 \rightarrow C\overset{H}{[C_6H_4 \cdot NH_2]_3} + H_2O$$

wurden 10 g der Farbbase mit 100 ccm Alkohol übergossen und in der Siedehitze mit konzentrierter Hydrosulfitlösung, der noch etwas Zinkstaub beigemischt war, reduziert. Es scheidet sich ein weißer Niederschlag von Paraleukanilin ab. In ähnlicher Weise kann man aus dem Kristallviolett das Hexamethyl-paraleukanilin gewinnen nach

$$C\overset{OH}{[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_3} + H_2 \rightarrow C\overset{H}{[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_3} + H_2O$$

und ebenso kann man das Malachitgrün in seine Leukobase überführen nach

$$C\overset{C_6H_5}{\underset{OH}{}}[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 + H_2 \rightarrow C\overset{C_6H_5}{\underset{H}{}}[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 + H_2O.$$

Wie bereits eingangs erwähnt wurde, sind bei der vorstehenden Besprechung der Reduktionswirkung des Hydrosulfits auf organische Stoffe nur einige typische Reaktionen herangezogen; eine große Menge von anderen Verwendungsarten des Hydrosulfits zu organischen Zwecken ist in der übrigen technischen und wissenschaftlichen Literatur verborgen.

B. Organische Derivate der hydroschwefligen Säure.

Es sollen nun die Reaktionen des Hydrosulfits besprochen werden, die zu organischen Derivaten desselben führen.

Natriumhydrosulfitformaldehyd.

Betreffs der Geschichte der für den Zeugdruck so wichtigen Formaldehydverbindung des Hydrosulfits und seiner Spaltprodukte vgl. Teil I, S. 41 und diesen Teil II, Abschnitt IV.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. (2) **79**, 562—568 (1900).

Darstellungsmethoden.

1. Das Natriumhydrosulfitformaldehyd wurde zum ersten Male von Ch. Schwartz, L. Baumann, C. Sünder und G. Thesmar[1]) in folgender Weise dargestellt. Das auf gewöhnlichem Wege hergestellte Natriumhydrosulfithydrat wird stark ausgepreßt und mit einer solchen Menge von 40%igem Formaldehyd versetzt, daß auf 1 Mol. Hydrosulfit 2 Mol. Formaldehyd kommen. Bei der Vereinigung der beiden Substanzen findet Erwärmung statt und es resultiert eine dicke, durchsichtige Flüssigkeit, in welcher das Natriumhydrosulfitformaldehyd enthalten ist. Statt von Hydrat kann man natürlich auch von entwässertem Hydrosulfit ausgehen.

2. Das Natriumhydrosulfitformaldehyd wurde von denselben Chemikern auch noch weiter in der Weise hergestellt, daß sie Lösungen des formaldehydschwefligsauren Natriums mit Zinkstaub und Säuren behandelten, wobei die Reaktion

$$2\,NaHSO_3\,.\,CH_2O + Zn + 2\,HCl = ZnCl_2 + 2\,H_2O + Na_2S_2O_4\,.\,2\,CH_2O$$

vor sich geht. Man erhält auf diese Weise ebenfalls Lösungen von Natriumhydrosulfitformaldehyd.

3. Endlich ist das Natriumhydrosulfitformaldehyd von L. Baumann, G. Thesmar und J. Frossard[2]) synthetisch aus reinem Formaldehydsulfoxylat und reinem Formaldehydbisulfit und Umkristallisieren aus wenig Wasser hergestellt worden nach der Gleichung:

$$NaHSO_2\,.\,CH_2O + NaHSO_3\,.\,CH_2O = Na_2S_2O_4\,.\,2\,CH_2O + H_2O.$$

Aus den unter 1. und 2. erwähnten Lösungen kann das feste Formaldehydhydrosulfit, das 4 Mol. Kristallwasser enthält, durch Abkühlen der Lösung oder durch Eindampfen im Vakuum in kristallisierter, haltbarer Form erhalten werden. Das Natriumhydrosulfitformaldehyd ist ein Gemenge aus Natriumbisulfitformaldehyd und Natriumsulfoxylatformaldehyd (siehe Synthese und weiter unten S. 102). Seine physikalischen und chemischen Eigenschaften ergeben sich daher aus denen seiner Komponenten. Da auch die übrigen Aldehyd- und Ketonderivate des Hydrosulfits Gemenge aus den Aldehyd-

[1]) Vers. Schreiben vom 15. Dezember 1902, Nr. 1361 bei der Soc. Ind. Mulhouse; Bull. Soc. Ind. Mulh. **73**, 183 (1903). Engl. Patent 5867[03] (Höchst) und D.R.P. 165280 vom 26. Februar 1903 (Höchst).

[2]) Bull. Soc. Ind. Mulhouse **74**, 348 (1904); Z. f. Farben- u. Textilind. **4**, 292 (1905).

resp. Ketonverbindungen des Sulfoxylats und Bisulfits sind, sollen nur die Aldehyd- resp. Ketonsulfoxylate besprochen werden. Ueber die Eigenschaften des Natriumbisulfitformaldehyds siehe Meyer-Jacobson[1]; daselbst auch die anderen Aldehyd- und Ketonderivate des Bisulfits.

C. Organische Derivate der Sulfoxylsäure.

Ueber die Konstitution der Sulfoxylsäure H_2SO_2 und ihrer Derivate siehe Teil I, S. 44. Wenn wir absehen von Versuchen Fromms[2], der auf indirektem Wege die Entstehung geringer Mengen von Zinksulfoxylat bei der Einwirkung von Zn auf SO_2Cl_2 in ätherischer Lösung nach

$$SO_2Cl_2 + 2\,Zn = ZnCl_2 + ZnSO_2$$

wahrscheinlich zu machen sucht, so sind nur organische Derivate der Sulfoxylsäure bekannt.

I. Formaldehydsulfoxylsäure.

Von der für die Druckerei außerordentlich wichtigen Formaldehydsulfoxylsäure sei zunächst ihr Mononatriumsalz besprochen.

1. Mononatriumformaldehydsulfoxylat, $NaHSO_2 . CH_2O$.

Darstellung. Das Natriumsulfoxylatformaldehyd ist etwa gleichzeitig mit den Chemikern der B. A.- u. S.-F. (D.R.P. 168729) von Baumann, Thesmar und Frossard[3] durch fraktionierte Kristallisation aus der Lösung hergestellt worden, welche man erhält, wenn man reines Natriumhydrosulfithydrat mit 40%igem Formaldehyd versetzt. In dieser Lösung befindet sich Natriumhydrosulfitformaldehyd, welchem die Formel $Na_2S_2O_4 . 2\,CH_2O$ zukommt. Das Natriumhydrosulfitformaldehyd ist aber, wie erwähnt, keine einheitliche Verbindung, sondern ein äquimolekulares Gemenge von Natriumbisulfitformaldehyd und Natriumsulfoxylatformaldehyd. Durch einfache Abkühlung der aus Formaldehyd und Hydrosulfithydrat erhaltenen Flüssigkeit und fraktionierte Kristallisation kann man das reine Sulfoxylat gewinnen. Bei den ersten Kristallisationen geht hauptsächlich das schwerer lös-

---

[1]) V. Meyer und P. Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie, 2. Aufl., Bd. I, 1, S. 665 u. 705. Leipzig 1907. Veit & Co.

[2]) Ber. **39**, 3321 (1906) u. **41**, 3411 (1908).

[3]) Rev. gén. des mat. col. **8**, 353 (1904); Bull. Soc. Ind. Mulh. **74**, 348 (1904); Z. f. Farben- u. Textilind. **4**, 292 (1905).

liche Bisulfitformaldehyd heraus, bei den späteren Kristallisationen reichert sich das Sulfoxylat im Ausscheidungsprodukt immer mehr an. Baumann, Thesmar und Frossard haben die fraktionierte Kristallisation durch geeignete Analysenmethoden bequem verfolgen können. Das Natriumhydrosulfitformaldehyd wirkt bekanntlich bei Zimmertemperatur nicht reduzierend auf Oxydationsmittel ein, wohl aber ist dies bei Erhöhung der Temperatur der Fall. Erwärmt man daher Natriumhydrosulfitformaldehyd auf etwa 55° und läßt ammoniakalisches Kupfersulfat bei Ammoniaküberschuß darauf einwirken, so wird das ammoniakalische Kupfersulfat durch das Hydrosulfit quantitativ zu Cuprosulfat reduziert nach der Gleichung:

$$Na_2S_2O_4 \cdot 2\,CH_2O + 2\,CuSO_4 + 4\,NH_4OH = Na_2SO_3 + (NH_4)_2SO_3 + 2\,CH_2O + Cu_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 2\,H_2O.$$

Das eigentlich reduzierende Agens ist natürlich das Natriumsulfoxylatformaldehyd, so daß man sich die Reaktion zerlegt denken kann in die Teilreaktionen:

$$Na_2S_2O_4 \cdot 2\,CH_2O + H_2O = NaHSO_3 \cdot CH_2O + NaHSO_2 \cdot CH_2O,$$

$$NaHSO_2 \cdot CH_2O + 2\,CuSO_4 + 3\,NH_4OH = Na \cdot NH_4 \cdot SO_3 + CH_2O + Cu_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 2\,H_2O,$$

$$NaHSO_3 \cdot CH_2O + NH_4OH = NaNH_4SO_3 + CH_2O + H_2O.$$

Der bei der Reaktion frei werdende Formaldehyd verbindet sich mit dem Ammoniaküberschuß zu Hexamethylentetramin ($C_6H_{12}N_4$). Diese Analyse wurde von den genannten Forschern mit ganz analogen Apparaturen vorgenommen, wie sie bereits in dem anorganischen Teil S. 6 beschrieben wurden. Sie ließen stets zu 50 ccm einer 55° heißen $^1/_2$-normalen $CuSO_4$-Lösung (124,75 g $CuSO_4 + 5$ aq, 400 ccm NH_3 von 25% auf 1 Liter gestellt) und 40 ccm NH_3 (25%) eine Lösung von 15 g Formaldehydverbindung in 100 ccm Wasser bis zur Entfärbung fließen. Um in jeder Lösung sowohl das Bisulfit als das Sulfoxylat für sich allein zu bestimmen, haben die erwähnten Autoren die Titrierung mit Jod angewendet. Läßt man nämlich auf Natriumsulfoxylatformaldehyd in neutraler Lösung Jod einwirken, so wird es direkt zu Bisulfat oxydiert. Beim Bisulfitformaldehyd dagegen findet diese Oxydation nur bei Gegenwart von Bikarbonat statt. Es ist dies wohl dahin zu erklären, daß, weil die Verwandtschaft zwischen Formaldehyd und Bisulfit sehr groß ist, das Bikarbonat offenbar, um die

Reaktion überhaupt zu ermöglichen, die entstehende Säure wegnehmen muß. Die erwähnten Reaktionen gehen nach den Gleichungen

$$NaHSO_2 . CH_2O + 4J + 2H_2O = NaHSO_4 + CH_2O + 4HJ$$

und

$$NaHSO_3 . CH_2O + 2J + H_2O = NaHSO_4 + CH_2O + 2HJ$$

vor sich. Es wurden stets 20 ccm einer 15%igen Hydrosulfitformaldehydlösung auf 500 ccm verdünnt. Die 15%ige Lösung wurde stets in der Weise hergestellt, daß 15 g der auskristallisierten Fraktion in 100 ccm Wasser gelöst wurden. Zu 20 ccm der erwähnten verdünnten Lösung ließen die genannten Autoren $^1/_{10}$-n.-Jodlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung fließen, wodurch das Formaldehydsulfoxylat zu Sulfat oxydiert wird. Durch Zusatz von Bikarbonat verschwindet die Gelbfärbung, weil jetzt das Formaldehydbisulfit durch das Jod oxydiert wird. Man läßt weiter so lange Jod zufließen, bis wiederum Gelbfärbung auftritt. Während dieser zweiten Reaktionsphase ist die Oxydation langsam; man muß einen genügend großen Bikarbonatüberschuß anwenden und ununterbrochen rühren. Durch Zusatz eines Jodüberschusses (50 ccm $^1/_{10}$-n.-Jodlösung) zu 20 ccm der erwähnten Hydrosulfitformaldehydlösung (20 ccm der 15%igen Lösung auf 500 ccm gestellt) und dann von Kali bis zur zitronengelben Färbung läßt sich nach der Methode von Romijn[1]) sowohl das Sulfoxylat als das Bisulfit und der Formaldehyd, der zu Ameisensäure oxydiert wird, bestimmen. Es gehen die Reaktionen

$$NaHSO_2 . CH_2O + 6J + 3H_2O = NaHSO_4 + HCOOH + 6HJ$$

und

$$NaHSO_3 . CH_2O + 4J + 2H_2O = NaHSO_4 + HCOOH + 4HJ$$

vor sich.

Man läßt 10 Minuten stehen, übersättigt mit schwachem Ueberschuß von Salzsäure und titriert mit $^1/_{10}$-n.-Thiosulfat den Jodüberschuß zurück. So fanden die genannten Forscher bei der ersten Kristallisation des rohen Hydrosulfitformaldehyds folgende Zahlen:

Cuprammonium ($^1/_2$-äquiv.-n.) . .	39,3 ccm,
Jod ohne Bikarbonat	10,2 „
Jod mit Bikarbonat	15,6 „
Gesamtjod	26,1 „

Das Verhältnis der Jodzahlen ist ungefähr wie 2 : 3 : 5, woraus

[1]) Z. f. analyt. Chem. **36**, 19 (1897).

folgt, daß in der ursprünglichen Lösung ein äquimolekulares Gemenge von

$$NaHSO_3 \,.\, CH_2O + NaHSO_2 \,.\, CH_2O$$

vorhanden ist, resp. ein äquimolekulares Gemenge auskristallisiert. Dieses erfordert beispielsweise folgende Jodzahlen:

für	$NaHSO_2$	CH_2O	$NaHSO_3$	CH_2O
z. B.	20	10	10	10.

Die fraktionierte Kristallisation ergab folgende Resultate, wo die Zahlen Kubikzentimeter bedeuten:

Tabelle 30.

Kristalle	Umkristallisiert					Bisulfit-Formaldehyd aus der Mutterlauge II
	I	II	III	IV	V	
Cuprammonium	24,5	22,6	17,6	13,5	12,9	—
Jod ohne Bikarbonat . . .	16,5	17,4	22,8	29,5	30,7	—
Jod mit Bikarbonat	23,9	24,1	27,2	30,1	30,7	15,8
Gesamtjod	38,8	39,1	42,3	44,8	46,1	31,2
Mutterlaugen	I	II	III	IV	V	
Cuprammonium	64,2	52,0	43,5	38,0	—	—
Jod ohne Bikarbonat . . .	6,0	7,3	8,2	10,0	—	—
Jod mit Bikarbonat	10,1	12,3	14,3	14,4	—	—
Gesamtjod	17,4	20,5	24,0	24,0	—	—

Die Trennung der beiden Formaldehydverbindungen kann rascher mittels Alkohol geschehen, da das Bisulfitformaldehyd in verdünntem Alkohol weniger löslich ist und daher zuerst herauskristallisiert. Durch fraktionierte Fällung der Mutterlauge II wurden auf diese Weise beträchtliche Mengen von Formaldehydbisulfit erhalten, die durch Umkristallisieren gereinigt wurden. Der gefundene Titer entsprach der Formel $NaHSO_3 \,.\, CH_2O + H_2O$. Durch erneutes Umkristallisieren stieg der Titer von Produkt V nicht mehr. Die Analysen ergaben folgendes:

Bestimmung durch Cuprammonium:

$$50 \text{ ccm} \left[\frac{N}{2} CuSO_4 + 5\,aq\right] = 1{,}925 \text{ g } [NaHSO_2 + CH_2O + 2\,H_2O].$$

$$\frac{1{,}925 \times 100}{12{,}9} = 14{,}92 \text{ g}$$

oder

$$99{,}47\,\% \; [NaHSO_2 + CH_2O + 2\,H_2O].$$

Bestimmung durch Gesamtjod:

$$1 \text{ ccm } \frac{N}{10} J = 0{,}00257 \text{ g } [NaHSO_2 + CH_2O + 2H_2O]$$

oder

$$98{,}73\,\% \; [NaHSO_2 + CH_2O + 2H_2O].$$

Bestimmung von Natrium durch Glühen im Platintiegel mit etwas Schwefelsäure:

0,5564 g Substanz gaben 0,2564 Na_2SO_4.

Ber. . . . . $NaHSO_2 + CH_2O + 2H_2O$
14,94 % Na
Gef. . . . . 14,92 % Na.

Bestimmung von Schwefel durch Oxydation mit Jod und Ausfällung mit Chlorbarium:

0,8060 g Substanz gaben 1,194 g $BaSO_4$.

Ber. . . . . $NaHSO_2 + CH_2O + 2H_2O$
20,78 % S
Gef. . . . . 20,35 % S.

Reinking, Dehnel und Labhardt[1]) fanden auf demselben Wege für das reine Produkt:

$OH \cdot CH_2 \cdot O \cdot SONa + 2H_2O$.

Ber. . . .	Kristallwasser 23,4	S 20,77	Na 14,8
Gef. . . .	„ 24,9	S 20,64	Na 14,9.

$OH \cdot CH_2 \cdot O \cdot SONa$ (kristallwasserfrei).

Ber.	C 10,17	H 2,5	S 27,2	Na 19,5
Gef.	C 9,67	H 2,3	S 26,4	Na 19,9.

Eine weitere Darstellungsmethode des Formaldehydsulfoxylates stammt von Bazlen[2]). Schüttelt man nämlich eine Lösung von 1 Mol. Natriumhydrosulfit mit 1 Mol. Natronlauge und 1 Mol. Formaldehyd, so tritt unter Selbsterwärmung die Reaktion ein:

$$CH_2O + Na_2S_2O_4 + NaOH = NaHSO_2 \cdot CH_2O + Na_2SO_3.$$

Das Natriumhydrosulfit wird also durch den Formaldehyd in Natriumsulfit und Formaldehydnatriumsulfoxylat zerlegt. Man kann dies so nachweisen, daß man zunächst die Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol unter Kühlung versetzt, wobei neutrales Natriumsulfit ausfällt. Die alkoholische Lösung gibt nach dem Eindampfen im Vakuum einen

[1]) Ber. **38**, 1077 (1905).
[2]) Ber. **38**, 1064 (1905).

Sirup, der nach längerem Stehen zu einer meist schwach gelblichen Masse erstarrt. Die Analyse des aus Wasser oder Aethylalkohol umkristallisierten Produktes (im ersten Falle derbe prismatische Kristalle, im zweiten Falle große silberglänzende Blätter) ergibt folgende Zahlen, die auf die Formel $NaHSO_2 . CH_2O + 2H_2O$ stimmen:

Ber.: Na 14,95 S 20,80 C 7,79 H 4,54 Kristallwasser 23,36.

I. Aus Alkohol:

Gef.: Na 14,90 S 20,99 C 8,1 H 4,6 Kristallwasser 22,9.

II. Aus Wasser:

Gef.: Na 15,01 S 20,24 C — H — Kristallwasser 24,0.

Eine weitere Methode zur Darstellung des Formaldehydsulfoxylats von Reinking, Dehnel und Labhardt[1]) besteht darin, daß man das formaldehydschwefligsaure Natrium nicht mit einem Atom Zink und der entsprechenden Säuremenge auf 2 Moleküle Natriumbisulfitformaldehyd, sondern mit der doppelten Menge Zink versetzt. Dann geht nicht die von den Chemikern der Manufaktur Zündel beobachtete Reaktion

$$2\,NaHSO_3 . CH_2O + Zn + 2\,HCl = ZnCl_2 + Na_2S_2O_4 . 2\,CH_2O + 2\,H_2O$$

vor sich, sondern die Reaktion geht nach dem Schema

$$1\,NaHSO_3 . CH_2O + Zn + 2\,HCl = ZnCl_2 + NaHSO_2 . CH_2O + H_2O$$

bis zum Sulfoxylat. Diese Reaktion geht überdies, worauf bereits in Teil I, S. 46 hingewiesen wurde, mit allen Estern der schwefligen Säure vor sich, das heißt also mit Verbindungen, bei welchen die organischen Radikale mit Hilfe von Sauerstoff an das Schwefelatom gekettet sind. Alle diese Ester geben bei der Reduktion Verbindungen, die in der Kälte Indigokarmin, genau so wie das Formaldehydsulfoxylat, nicht reduzieren, es wohl aber in der Hitze entfärben. Dagegen zeigen alle Sulfosäuren, das sind Verbindungen, welche das Alkyl direkt an Schwefel gebunden enthalten, diese Reaktion nicht. Dies trifft sowohl bei aliphatischen als auch bei aromatischen Körpern zu. Sowohl das methylschwefligsaure Natrium gibt nach Reinking, Dehnel und Labhardt[2]) bei der Reduktion Lösungen, welche Indigosulfosäure nicht in der Kälte, wohl aber in der Hitze reduzieren, als auch z. B. der isomere 1,8-amidonaphtholschwefligsaure Ester. Dagegen trifft dies

[1]) Ber. **38**, 1070 (1905); D.R.P. 165807 vom 22. April 1904 (B. A.- u. S.-F.).
[2]) Ber. **38**, 1070 (1905).

nicht zu z. B. bei der Aethansulfosäure, der Oxymethansulfosäure (Müller[1]), weiter bei dem 1,8-naphthylaminsulfosauren Natrium. Speziell für die Reduktion des formaldehydschwefligsauren Natriums geben die Chemiker der B. A.- u. S.-F. folgende Versuchsdaten: 50 g Natriumbisulfitlösung (40° Bé) werden mit 180 g einer 35%igen Formaldehydlösung versetzt, darauf wird das Gemisch mit 100 g Zinkstaub und der erforderlichen Menge Essigsäure während 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Das Zink wird mit Soda gefällt, filtriert, und das Filtrat im Vakuum etwas eingeengt. Man läßt langsam verdunsten und saugt die ausgeschiedenen Kristalle von Zeit zu Zeit ab. Zuerst kristallisiert das Natriumazetat aus. Aus den Mutterlaugen fällt schließlich fast reines Sulfoxylat in langen Nadeln aus. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser ist es analysenrein. Die Analysen ergaben z. B. folgende Verhältnisse:

0,1028 g entsprachen 26,2 ccm $^1/_{10}$-n.-Jodlösung, daraus berechnet sich nach der Gleichung:

$$HO \cdot CH_2 \cdot O \cdot SONa + 2H_2O + 4J = NaHSO_4 + CH_2O + 4HJ$$

das Molekulargewicht zu 156,8 statt 154.

Diese mit Jod oxydierte Lösung mit $BaCl_2$ gefällt, ergab 0,1538 g $BaSO_4$.

$HO \cdot CH_2 \cdot O \cdot SONa + 2H_2O$. Ber. S 20,8. Gef. S 20,5.

Eine weitere Darstellungsmethode des Formaldehydsulfoxylates (siehe Reinking l. c.) besteht darin, daß man das Formaldehydhydrosulfit mit Zink und Säuren reduziert. Dabei wird natürlich nur das Formaldehydbisulfit nach der eben besprochenen Reaktion zu Sulfoxylat reduziert, und es tritt eine Verdoppelung des Reduktionsvermögens gegenüber dem Ausgangsprodukt ein.

Weitere Darstellungsmethoden siehe in Abschnitt III.

Physikalische und chemische Eigenschaften des festen formaldehydsulfoxylsauren Natriums (Rongalit C).

Der feste Rongalit, mit welchem Namen das formaldehydsulfoxylsaure Natrium wegen seiner ätzenden Eigenschaften technisch bezeichnet wird, existiert in zwei Formen als Hydrat mit $2H_2O$ oder wasserfrei. Das Kristallwasser kann z. B. durch Erhitzen des Hydrats auf 120° C ausgetrieben werden. Der Rongalit als Hydrat hat ein

[1]) Ber. **6**, 1031 (1873).

ausgezeichnetes Kristallisationsvermögen: nach Osann[1]) sind ohne Schwierigkeit gut ausgebildete Kristalle von z. B. 400 g Gewicht zu erhalten. Wasserhelle, durchsichtige, tafelförmige Kristalle, die von der B. A.- u. S.-F. erhalten wurden, haben bis 6 cm Kantenlänge. Die Kristalle gehören dem rhombisch-holoedrischen Kristallsystem an. Genaueres über die Kristallform des Rongalits und eingehende diesbezügliche Messungen siehe bei A. Osann l. c.

Betreffs der Löslichkeit des Rongalits in Wasser findet sich bei Osann die Angabe, daß 1 Liter kaltes Wasser 500 bis 600 g Rongalit löst. Da sich Bisulfitformaldehyd und Sulfoxylatformaldehyd durch fraktionierte Kristallisation so trennen lassen, daß Bisulfitformaldehyd zuerst auskristallisiert, so muß letzteres weniger löslich als Sulfoxylatformaldehyd sein. Auch in verdünntem Alkohol ist Rongalit löslich, unlöslich aber in absolutem Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff usf. Er schmilzt nach Baumann, Thesmar und Frossard (l. c.) bei 63 bis 64°, kann mehrere Stunden ohne Zersetzung auf 108 bis 110° gehalten werden und verliert bei 120° sein Kristallwasser, entwickelt bei 125° CH_2O und H_2S und zersetzt sich bei höherer Temperatur immer weiter, wobei Na_2S den Rückstand bildet.

Chemische Eigenschaften der Rongalitlösungen.

Da der Rongalit im Gegensatz zu dem Natriumhydrosulfit auch als Hydrat sehr beständig ist, ist bei ihm eine Entwässerung nicht nötig.

Der Rongalit reagiert in wäßriger Lösung völlig neutral, er ist gegen Säuren sehr empfindlich, die ihn rasch unter H_2S-Entwicklung und Schwefelausscheidung zersetzen. Gegen Alkalien ist er in der Kälte ziemlich beständig (Bildung des Dinatriumsalzes weiter unten), während bei höherer Temperatur Zersetzung eintritt.

Der Rongalit ist ein sehr energisches Reduktionsmittel, das aber infolge seiner Beständigkeit in neutraler Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht wirksam ist. Die Reduktionsfähigkeit kommt erst beim Erhitzen auf höhere Temperaturen und der dabei eintretenden Spaltung zum Vorschein.

Oxydation des Rongalits.

Wenn man den Rongalit mit gelinde wirkenden Oxydationsmitteln, wie z. B. ammoniakalischem Kupfersulfat, behandelt, so geht

[1]) Ber. **38**, 2290—2291 (1905).

er, wie bereits auf S. 100 erwähnt, in formaldehydbisulfitsaures Natrium über. Läßt man dagegen stärkere Oxydationsmittel, wie z. B. Chlor-, Brom- oder Jodwasser oder Kaliumpermanganat, auf den Rongalit einwirken, so geht die Oxydation gleich bis zur Schwefelsäure vor sich.

Reduktion des Rongalits.

Die Reduktion des Rongalits mit Zinn- und Salzsäure ist von E. Fromm und O. Gaupp[1]) untersucht worden. Wenn dem Rongalit die Formel einer Oxymethansulfinsäure zukommen würde, so würde er sich bei der Reduktion in Oxymethylmerkaptan verwandeln nach der Gleichung:

$$HO \cdot CH_2 \cdot SO_2H + 2H_2 = HO \cdot CH_2 \cdot SH + 2H_2O.$$

Ein solches Oxymerkaptan würde rasch Wasser verlieren und sich nach der Gleichung

$$3HO \cdot CH_2 \cdot SH = 3H_2O + (H_2CS)_3$$

zu Trithioformaldehyd polymerisieren. In der Tat tritt auch bei der Reduktion Trithioformaldehyd auf. Es ist aber wahrscheinlicher, daß der Rongalit durch die Salzsäure in Formaldehyd und freie Sulfoxylsäure zerlegt wird, da er, wie bereits früher Teil I, S. 46 nachgewiesen wurde, ein Ester der Sulfoxylsäure ist. Die Zerlegungsgleichung lautet:

$$OH \cdot CH_2 \cdot OSONa + HCl = NaCl + CH_2 \cdot O + H_2SO_2.$$

Wenn dann die freie Sulfoxylsäure weiter durch naszierenden Wasserstoff zu Schwefelwasserstoff reduziert wird, so entsteht aus Formaldehyd und Schwefelwasserstoff in Gegenwart von starker Salzsäure Trithioformaldehyd nach den Gleichungen:

$$H_2SO_2 + 2H_2 = H_2S + 2H_2O$$
$$3H_2CO + 3H_2S = (H_2CS)_3 + 3H_2O.$$

Für diese Auffassung spricht auch der Umstand, daß beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung von Rongalit, also ohne Gegenwart von Zinn, ein gelblicher Niederschlag erhalten wird, der ein Gemenge von elementarem Schwefel, Trithioformaldehyd und anderen Stoffen ist. Es muß also die Salzsäure den Rongalit in Formaldehyd und freie Sulfoxylsäure zerlegt haben. Da jedoch der Schwefelwasserstoff auch lediglich als Reduktionsmittel gewirkt haben kann, so kann auf Grund des

[1]) Ber. **41**, 3416 (1908).

erwähnten Versuches die Formel der Oxymethansulfinsäure für die Formaldehydsulfoxylsäure nicht völlig ausgeschlossen werden, es ist aber jedenfalls die Verträglichkeit der Esterformel mit obiger Reaktion gezeigt.

Reaktion des Rongalits mit Bisulfit.

Läßt man auf formaldehydsulfoxylsaures Natrium Natriumbisulfit einwirken, so erhält man nach Bazlen[1]) glatt Natriumhydrosulfit in schön kristallisierter Form. Man löst z. B. einen Teil des reinen Formaldehydsulfoxylates in 1 Teil Wasser und setzt zu dieser Lösung etwa 3 Teile Natriumbisulfitlösung von 38 bis 40° Bé unter schwachem Erwärmen. Nach ½- bis 1stündigem Stehen kristallisiert Natriumhydrosulfit aus und zwar in analysenreiner Form nach der Formel $Na_2S_2O_4 + 2H_2O$. Die Reaktion vollzieht sich nach der Gleichung: $HO \cdot CH_2OSONa + 2NaHSO_3 = Na_2S_2O_4 + NaHSO_3 \cdot CH_2O + H_2O$. Der Formaldehyd hat also in saurer Lösung zu Bisulfit eine größere Verwandtschaft als zum Sulfoxylat, während dies in alkalischer Lösung (siehe S. 103) gerade umgekehrt ist. Aus dieser Reaktion sieht man auch, daß im Hydrosulfitmolekül das Bisulfit und das Sulfoxylat zu einem neutralen Salz chemisch verbunden sind.

Reaktionen des Rongalits mit freien Ammoniumbasen.

a) Aliphatische Amine. Ammoniak sollte mit formaldehydsulfoxylsaurem Natrium unter Bildung von amidomethylsulfoxylsaurem Natrium nach der Gleichung

$$NH_3 + OH \cdot CH_2 \cdot O \cdot SONa = NH_2 \cdot CH_2OSONa + H_2O$$

reagieren, doch erhält man nach Reinking, Dehnel und Labhardt[2]) einen Körper, dem möglicherweise die Konstitution

$$N(CH_2 \cdot O \cdot SONa)_3 + 2H_2O$$

zukommt. Zu demselben Körper kann man nach den genannten Autoren gelangen, wenn man auf Hydrosulfitformaldehyd Ammoniak einwirken läßt. Man erhält dann ein Gemisch von amidomethylschwefligsaurem Natrium mit dem eben erwähnten Sulfoxylsäurederivat. Dieses letztere kann durch fraktionierte Fällung mit Methylalkohol isoliert werden und ist leicht löslich in Wasser, dagegen fast unlöslich in Methylalkohol. Natronlauge spaltet aus der Verbindung kein Ammoniak ab.

---

[1]) Ber. **38**, 1065 (1905).

[2]) Ber. **38**, 1073, 1078 u. 1079 (1905).

Das Zinksalz der Amidomethylsulfoxylsäure kann nach Reinking durch Reduktion von amidomethylschwefliger Säure mit Zinkstaub und Essigsäure erhalten werden. Dieses Zinksalz bildet eine weiße amorphe Masse, die ziemlich hygroskopisch, leicht löslich in Wasser und verdünnten Säuren, fast unlöslich in Methyl- und Aethylalkohol ist.

In ähnlicher Weise kann man auch die Verbindungen anderer aliphatischer Basen mit der Formaldehydsulfoxylsäure entweder durch direkte Kondensation oder durch Reduktion der entsprechenden Amidoderivate der schwefligen Säure mit Zinkstaub und Essigsäure erhalten.

Läßt man auf Hydrosulfit in Gegenwart von Ammoniak Hexamethylentetramin einwirken, wobei man die Bildung von amidomethylschwefligsaurem Natrium neben amidomethylsulfosaurem Natrium erwarten sollte[1]), so erhält man zwar das Amidoderivat der schwefligen Säure, doch wieder statt des amidomethylsulfosauren Natriums den Körper: $N(CH_2 . O . SONa)_3 + 2H_2O$.

b) Aromatische Amine. In analoger Weise wie die aliphatischen Amine kann man auch die aromatischen Amine auf die Formaldehydsulfoxylsäure einwirken lassen. Man kann wiederum entweder auf Formaldehydbisulfit das aromatische Amin, z. B. Anilin, einwirken lassen nach der Gleichung

$$C_6H_5 . NH_2 + HO . CH_2 . O . SO_2Na = C_6H_5 . NH . CH_2 . O . SO_2Na + H_2O$$

und dann den Schwefligsäureester mit Metall und Säure reduzieren, oder man kann das formaldehydsulfoxylsaure Salz direkt mit den aromatischen Aminen kondensieren. Nach Reinking ist die direkte Kondensation der Reduktionsmethode vorzuziehen, weil die Reinigung der Reduktionsprodukte wegen der Luftempfindlichkeit der entstandenen Körper in trockener Form schwierig ist. Erwärmt man eine konzentrierte Lösung von Formaldehydhydrosulfit mit Anilin, so geht letzteres rasch in Lösung. Bei genügender Konzentration fällt der Amidomethylschwefligsäureester fast vollständig aus. Aus der Mutterlauge kann die Sulfoxylsäureverbindung des Methylanilins in fester Form gewonnen werden. Natürlich kann man in einfacherer Weise Anilin gleich auf formaldehydsulfoxylsaures Natrium einwirken lassen. Durch Kondensation von o-Toluidin mit Rongalit erhält man einen Körper:

$$C_6H_5 . CH_2 . NH . CH_2 . O . SONa + 3H_2O.$$

Die Kondensationsprodukte der aromatischen Amine mit Rongalit reduzieren Indigokarmin erst beim Kochen, besonders leicht bei An-

[1]) Reinking l. c. 1074.

wesenheit von Mineralsäuren. Bei einigen Kondensationsprodukten bewirkt der Zusatz von Säuren schon in der Kälte Reduktion. Diese Körper sind in Lösung und in Paste recht beständig, in trockener Form dagegen sehr luftempfindlich und leicht zersetzlich.

Reaktionen des Rongalits mit Salzen von Ammoniumbasen bei Gegenwart von Formaldehyd.

Während Reinking, Dehnel und Labhardt die freien Ammoniumbasen auf die Rongalitsäure hatten einwirken lassen, studierten A. Binz und E. Isaac[1]) die Einwirkung der Chlorhydrate der Basen bei Gegenwart des Formaldehyds. Es tritt das Natrium des Sulfoxylats mit dem Chlor aus, wobei sich primär eine Verbindung der Rongalitsäure mit der betreffenden Base bildet. Diese Verbindung reagiert weiter mit dem Formaldehyd unter Bildung eines Niederschlags. Der mit Salmiak entstehende Niederschlag reduziert in der Wärme Indigokarmin und ist luftbeständig. Beim Erhitzen mit wäßrigem Alkohol tritt unter Autoxydation Ausscheidung von amidomethylschwefliger Säure ein. Die genannten Forscher formulieren die Reaktionsgleichung folgendermaßen:

$$HO \cdot CH_2 \cdot OSONa + NH_4Cl = NH_2 \cdot CH_2O \cdot SOH + NaCl + H_2O$$

$$2\,NH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot SOH + 3\,CH_2O = \begin{matrix} HO \cdot CH_2 \cdot N \cdot CH_2 \cdot O \cdot S \\ | \qquad\qquad \diagdown \\ CH_2 \qquad\quad O + 2\,H_2O. \\ | \qquad\qquad \diagup \\ HO \cdot CH_2 \cdot N \cdot CH_2 \cdot O \cdot S \end{matrix}$$

Der in dieser Gleichung angenommene Ringschluß ist hypothetisch.

Läßt man auf Rongalit bei Gegenwart von Formaldehyd Hydroxylaminchlorhydrat[2]) einwirken, so tritt bei raschem Mischen der Lösungen explosionsartige Reaktion ein. Es entsteht aber kein Niederschlag, die Lösung reduziert Indigkarmin nicht, das Hydroxylamin hat also oxydierend gewirkt. Nach einigen Tagen scheidet sich aus der Lösung oxamidomethylschweflige Säure

$$HO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_2H$$

aus. Auch wenn man Rongalitlösungen bei Gegenwart von Formaldehyd mit salzsaurem Hydrazin oder salzsaurem Harnstoff versetzt,

[1]) Ber. **41**, 3381 (1908).
[2]) Ibid. **43**, 2349 (1910).

so entstehen Niederschläge, die echte Sulfoxylverbindungen enthalten, doch sind die Reaktionen noch nicht des Genaueren untersucht.

Setzt man zu Rongalit bei Gegenwart von Formaldehyd Anilinsalz, so erstarrt das wäßrige Reaktionsgemisch sofort, doch ist auch der hierbei entstehende Niederschlag von Binz und Isaac (l. c.) noch nicht eingehend untersucht worden. Erhitzt man Rongalit ohne Formaldehyd mit salzsaurem Anilin, so entsteht eine Base, die kein Reduktionsvermögen mehr hat. Erhitzt man weiter Rongalit bei Gegenwart von Formaldehyd mit salzsaurem Dimethylanilin, so erhält man eine prachtvoll kristallisierende Base $CH_2SO_2[C_6H_4 . N . (CH_3)_2]_2$, die aber nicht mehr reduzierend wirkt. Es ist wichtig zu betonen, daß in ihr der Schwefel nicht so wie in der formaldehydschwefligen Säure oder wie in der formaldehydthioschwefligen Säure gebunden ist, sondern, daß er unabspaltbar in die Base eingetreten ist, so daß sie, selbst nach 2tägigem Kochen mit rauchender Salzsäure oder mit alkoholischem Kali zu 80 % unverändert regenerierbar ist. Demnach scheint die Base ein Sulfon zu sein. Der Sulfoxylatschwefel, der ungesättigt (vierwertig) ist, geht in den sechswertigen Sulfonschwefel über. Die Struktur der Base dürfte folgende sein:

$$(CH_3)_2N . C_6H_3 < \begin{matrix} SO_2 \\ CH_2 \end{matrix} > C_6H_3 . N(CH_3)_2.$$

Man hat es also mit einem Tetramethyldiamino-Benzylphenylsulfon zu tun. Durch Einwirkung von Nitrit auf die Base erhält man eine gelbe Nitro-Nitrosoverbindung [1]):

$$(CH_3)_2N . C_6H_3(NO_2)CH_2 . SO_2 . C_6H_3(NO) . N(CH_3)_2.$$

Auch mit den Chlorhydraten anderer Basen gibt Formaldehyd und Rongalit Niederschläge, und zwar mit den Toluidinen gelbe, mit Benzidin einen braunen, mit β-Naphthylamin einen roten Niederschlag. Die Niederschläge sind aber wenig haltbar.

Reaktionen des Rongalits mit Salzen von Ammoniumbasen ohne Formaldehyd.

A. Binz und Th. Marx [2]) haben gefunden, daß Rongalit mit den Chlorhydraten von o-Toluidin und Anthranilsäure auch ohne Gegenwart von Formaldehyd zu kristallinischen Verbindungen zusammentritt.

---

[1]) Ber. **42**, 385 (1909).
[2]) Ber. **43**, 2344 (1910).

Man hat sich zu denken, daß zunächst folgende Kondensation bereits in der Kälte eintritt:

$$R.NH_2.HCl + HO.CH_2O.SONa$$
$$= R.NH.CH_2.O.SOH + NaCl + H_2O.$$

In der zweiten Phase reagiert das stickstoffhaltige Derivat der Formaldehydsulfoxylsäure mit einem weiteren Molekül Aminchlorhydrat unter Ausscheidung von Kristallen nach der Gleichung:

$$R.NH.CH_2.O.S(OH) + R.NH_2.HCl$$
$$= R.NH.CH_2.OS(OH).NH_2.R + HCl.$$

Es bildet also die substituierte Rongalitsäure mit aromatischen Basen wahrscheinlich schwer lösliche Salze. Durch kalte, verdünnte Natronlauge wird auch etwa die Hälfte der angewandten Basen abgespalten. Da die eben erwähnten Rongalitreaktionen für den Sulfoxylschwefel charakteristisch sind, so erhält man auch aus Natriumhydrosulfit mit Toluidinchlorhydrat und anderen Aminsalzen kristallinische Niederschläge. Das Kondensationsprodukt von salzsaurem o-Toluidin und Rongalit, dem die Konstitutionsformel

$$CH_3.C_6H_4.NH.CH_2.O.SOH.C_6H_4(CH_3)NH_2$$

zukommt, ist ein weißer Kristallbrei, welcher Indigokarmin in der Wärme reduziert. Das Kondensationsprodukt von Anthranilsäurechlorhydrat und Rongalit, dem die Konstitutionsformel

$$COOH.C_6H_4.NH.CH_2.O.SOH.C_6H_4(NH_2).COOH$$

zukommt, ist ebenfalls ein weißes Kristallpulver mit dem Schmelzpunkt 143°.

Reaktion des Rongalits mit Cyankali.

Bekanntlich gelingt es ohne weiteres, das Formaldehydbisulfit mit Hilfe von Cyankali zu spalten nach der Reaktion:

$$HO.CH_2.O.SO_2Na + K.CN = HO.CH_2.CN + NaKSO_3.$$

Bei dieser Reaktion entsteht also Kaliumnatriumsulfit und ein Nitril. Die Sauerstoffbrücke zwischen dem Schwefelatom des Sulfits und dem Kohlenstoffatom des Formaldehyds ist keine sehr feste, da der Sulfitschwefel (sechswertig) bereits mit zwei Sauerstoffatomen beladen ist.

In analoger Weise sollte man erwarten, daß auch der Rongalit mit Cyankali eine Aufspaltung nach der Gleichung

$$HO . CH_2 . | OSONa + KCN = HO . CH_2 . CN + KNaSO_2$$

in neutrales Sulfoxylat und ein Nitril geben sollte. Dies ist aber nach den Untersuchungen von Bucherer und Schwalbe[1]) durchaus nicht der Fall. Die Sauerstoffbrücke im Rongalit ist eine viel festere als im Bisulfit, weil der Sulfoxylatschwefel (vierwertig) infolge seines ungesättigten Charakters im Vergleich zu dem Sulfitschwefel das Brückensauerstoffatom viel fester bindet. Auf diesem ungesättigten Charakter des Sulfoxylatschwefels beruht ja auch nach Binz[2]) die Festigkeit der Sauerstoffbrücke im neutralen Hydrosulfitmolekül.

Doch ist es Binz[3]) gelungen, den Zerfall des Rongalits wenigstens bei Gegenwart eines Oxydationsmittels mit Cyankali in der Kälte mit derartiger Geschwindigkeit herbeizuführen, daß die Reduktionswirkungen des Rongalits sichtbar werden. Das Cyankali wirkt hier nicht unter Nitrilbildung, sondern lediglich als Katalysator. Bei geeigneter Verdünnung wird z. B. Indigokarmin weder durch Rongalit noch durch Benzaldehydsulfoxylat noch durch Cyankali reduziert, wohl aber durch freies Sulfoxylat. Binz und Marx fanden nun, daß Formaldehydsulfoxylat mit Cyankali tatsächlich Indigokarmin bereits in der Kälte reduziert, resp. das Indigo durch Rongalit bei Zusatz von Cyankali in rascherer Weise verküpt wird, doch dürfte es sich wahrscheinlich hier, wie erwähnt, nicht um einen tiefer greifenden chemischen Vorgang, sondern bloß um eine Katalyse handeln, weil beim Benzaldehydsulfoxylat durch Cyankalizusatz keine Beschleunigung der Verküpung erfolgt und die Reduktion von Indigkarmin verlangsamt wird. Hat man z. B. 0,04 g Mole Rongalit, 0,05 g Mole Cyankali und 0,00002 g Mole Indigokarmin im Liter, so tritt die entfärbende Reduktion nach etwa 16 Minuten ein. Bei Abwesenheit von Cyankali zeigt sich die Reduktion erst nach 18 Stunden. Bei den Verküpungsversuchen wurde je 1 g des Indigos durch etwa ½stündiges Erwärmen bei 50 bis 90° unter Zusatz von 0,6 g Natriumhydroxyd mit Rongalit oder Benzaldehydsulfoxylat verküpt, wobei folgende Resultate erhalten wurden:

---

[1]) Z. f. angew. Chem. **17**, 1447 (1904); Ber. **39**, 2814—2823 (1906).
[2]) Ber. **42**, 381—384 (1909).
[3]) Ber. **43**, 2350 (1910).

Tabelle 31.

	Wasser ccm	Rongalit g	Cyankalium g	Verküpter Indigo in 50 ccm g
1	123	—	0,5	—
2	123	0,9	—	0,0172
3	123	0,9	0,5	0,0428
4	111	—	5,0	—
5	111	9,0	—	0,1164
6	111	9,0	5,0	0,2384
7	108	9,0	—	0,0525
8	108	9,0	5,0	0,01280
		Benzaldehyd-sulfoxylat		
9	100	0,5	—	0,0382
10	100	0,5	5,0	0,0400

In der Tabelle sind die Versuche ein und derselben Horizontalspalte gleichzeitig angesetzt, also exakt miteinander vergleichbar. Es ergibt sich, daß Cyankali ohne Rongalit nicht verküpt (1 und 4). Rongalit ohne Cyankali verküpt nur schwach, die Wirkung steigt mit der Konzentration (2, 5, 7). Durch Cyankali wird die Wirkung des Rongalits mehr als verdoppelt (3, 6, 8). Auf die Verküpung mit Benzaldehydsulfoxylat (9, 10) ist Cyankali ohne Einfluß.

Dibenzylrongalit.

Der Dibenzylrongalit ist des genaueren von E. Fromm und O. Gaupp[1]) untersucht worden. 60 g Rongalit und 22 g Aetznatron werden in 200 ccm Wasser gelöst. Man gibt 90 ccm Benzylchlorid in 200 ccm Alkohol hinzu und kocht 3 Stunden unter Rückfluß. Beim Erkalten scheiden sich Kristalle aus, von denen abgesaugt wird und die man aus Alkohol umkristallisiert. Zuerst kristallisiert fast reines Benzylsulfon aus, nachher Dibenzylrongalit. In der ersten wäßrig-alkoholischen Mutterlauge kann man benzylsulfonsaures Salz nachweisen. Kocht man die Rongalitlösung mit Benzylchlorid ohne Natronlauge, so erhält man unter starkem Sauerwerden der Lösung nur Benzylsulfon. Sieht man also zunächst von dem Dibenzylrongalit ab, so entsteht, gleichviel, ob Alkali vorhanden ist oder nicht, Benzyl-

[1]) Ber. **41**, 3418 (1908).

sulfon [1]), dessen Entstehung die Abspaltung von Sulfoxylsäure voraussetzt. In alkalischer Lösung geht also die Reaktion

$$HO \cdot CH_2OSONa + NaOH + 2\,C_7H_7Cl = H_2CO + 2\,NaCl + (C_7H_7)_2SO_2 + H_2O,$$

in saurer Lösung die Reaktion

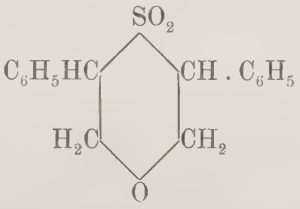
$$HO \cdot CH_2 \cdot OSONa + 2\,C_7H_7Cl = H_2CO + NaCl + HCl + (C_7H_7)_2SO_2$$

vor sich. Dieses leichte Absplittern der Sulfoxylsäure spricht neben anderen bereits erwähnten Gründen für die Esterformel des Rongalits.

Was den in alkalischer Lösung entstehenden Dibenzylrongalit anlangt, so ist zu bemerken, daß weder Dibenzylrongalit beim Kochen mit Alkali in Gegenwart oder in Abwesenheit von Benzylchlorid Benzylsulfon gibt, noch daß das Sulfon durch Kochen mit Alkali und Rongalit in Dibenzylrongalit verwandelt wird. Auch entsteht durch Einwirken von Formaldehyd auf Benzylsulfon kein Dibenzylrongalit, sondern nur Diformal-Dibenzylsulfon nach der Reaktion:

$$(C_7H_7)_2SO_2 + 2\,H_2CO = C_{16}H_{16}SO_3 + H_2O.$$

Diesem Körper dürfte nach Fromm die Konstitutionsformel



zukommen. Der Dibenzylrongalit ist also kein sekundäres, aus Sulfon entstandenes Produkt, sondern er ist dibenzylierter Rongalit. Bei der Benzylierung sind zwei Benzylgruppen für das Natriumatom und für ein Wasserstoffatom des Rongalits eingetreten. Da eine der Benzylgruppen an ein Sauerstoffatom, die andere an ein Schwefelatom gebunden ist, so dürften nach Fromm nur folgende Konstitutionsformeln in Frage kommen:

I. $C_7H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_7H_7$. II. $C_7H_7O \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO \cdot C_7H_7$.

III. $H_2C(\text{O}\cdot C_7H_7) \cdot O \cdot S(=O) \cdot C_7H_7$.

[1]) Wie mehrfach erwähnt, ist die Entstehung des Sulfons aus dem Rongalit dadurch zu erklären, daß der ungesättigte Sulfoxylatschwefel den Brückensauerstoff ganz an sich zieht, d. h. zweiwertig bindet.

Da aber weiter Dibenzylrongalit leicht gespalten werden kann, dürfte Formel I (Oxymethansulfinsäure) unwahrscheinlich sein, während zwischen II und III noch nicht entschieden werden kann.

Läßt man eine Eisessiglösung des Dibenzylrongalits sich mit gasförmiger Salzsäure sättigen und kocht 1 Stunde am Rückflußkühler, so tritt eine Spaltung des Dibenzylrongalits ein. Dibenzylrongalit dürfte dabei nach der Gleichung

$$C_{15}H_{16}SO_3 + HCl = C_7H_7Cl + C_7H_7 . SO_2 . H + H_2C . O$$

in Benzylchlorid, Benzylsulfinsäure und Formaldehyd zerfallen. Benzylsulfinsäure verwandelt sich in Gegenwart von Salzsäure nach der Gleichung

$$2\,C_7H_7SO_2H = (C_7H_7SO)_2 + H_2O + O$$

in Dibenzylsulfoxyd, wobei der frei werdende Sauerstoff zu irgendeiner Oxydation verbraucht wird. Dibenzyldisulfoxyd reagiert mit Formaldehyd, der als Spaltungsprodukt zugegen ist, nach der Gleichung

$$C_{14}H_{14}S_2O_2 + H_2CO = H_2O + C_{15}H_{14}S_2O_2$$

unter Bildung von Formaldibenzyldisulfoxyd. Diese Spaltung des Dibenzylrongalits kann man mit den Formeln II und III durch die Reaktionsgleichungen

$$C_7H_7 . O . CH_2 . O . SO . C_7H_7 + HCl = C_7H_7Cl + H_2CO + HO . SO . C_7H_7$$

oder

$$H_2 . C . O . S . O . C_7H_7 + HCl = C_7H_7Cl + H_2CO + HO . SO . C_7H_7$$

(O / C$_7$H$_7$)

erklären.

Einwirkung von Brom auf Dibenzylrongalit.

Im Sonnenlicht wird Brom in Chloroformlösung von Dibenzylrongalit nach Fromm und Gaupp[1]) entfärbt. Gibt man so lange Bromlösung zu, als noch Brom aufgenommen wird, so erhält man eine Reihe von Produkten, die von den genannten Forschern isoliert worden sind. Sie formulieren die Bromierungsreaktion nach den Gleichungen

I. $C_7H_7O . CH_2 . O . SO . C_7H_7 + Br_2 = HBr + C_7H_7O . CH_2O.SO.C_7H_6Br$
$= C_7H_7Br + H_2CO + HO . SO . C_7H_6Br.$

II. $C_7H_7O . CH_2 . O . SO . C_7H_7 + Br_2 = C_7H_7Br + H_2CO + Br . SO_2 . C_7H_7.$

[1]) Ber. **41**, 3422 (1908).

Auch diese Bromierungsreaktion spricht dafür, daß der Dibenzylrongalit kein Derivat der Oxymethansulfinsäure ist, sondern ihm die Formeln

$$C_7H_7O \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO \cdot C_7H_7 \quad \text{oder} \quad H_2C(\overset{O}{\cdot}) \cdot O \cdot S(=O) \cdot C_7H_7$$

zukommen.

2. Dinatriumsalz der Formaldehydsulfoxylsäure.

Nach Bazlen[1]) scheint sich ein Dinatriumsalz der Formaldehydsulfoxylsäure zu bilden, wenn man das feste Mononatriumsalz mit Natronlauge versetzt. Der dabei entstehende Sirup wird im Vakuum über Schwefelsäure allmählich fest. Dieses selbe Salz kann auch erhalten werden, wenn man auf 1 Mol Hydrosulfit und 1 Mol Formaldehyd 2 Mole Natronlauge verwendet nach der Gleichung:

$$Na_2S_2O_4 + CH_2O + 2\,NaOH = NaO \cdot CH_2 \cdot OSONa + Na_2SO_3 + H_2O.$$

Nach Bazlen soll die Löslichkeit des Dinatriumsalzes erheblich größer als die des Mononatriumsalzes sein.

3. Calciumsalz der Formaldehydsulfoxylsäure.

Setzt man zu einer Lösung von formaldehydsulfoxylsaurem Natrium Chlorcalciumlösung, so erhält man in verdünnter Lösung keinen Niederschlag, in konzentrierter Lösung dagegen eine kristallinische Abscheidung des Monocalciumformaldehydsulfoxylats (Amerik. Pat. 793559 von Bazlen und Wohlfahrt). Verwendet man Kalkmilch, so scheidet sich ein schwer lösliches Salz ab, welches 1 Atom des alkalischen Erdmetalls auf 1 Atom Schwefel enthält und somit der Formel $CaSO_2 \cdot CH_2O$ entsprechen dürfte. Dieses Calciumsalz ist nach Bazlen[2]) amorph.

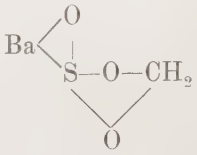
4. Baryumsalz der Formaldehydsulfoxylsäure.

Setzt man zu einer Lösung von Natriumsulfoxylatformaldehyd Chlorbaryumlösung hinzu, so erhält man nach Bazlen[3]) keinen Niederschlag, wohl aber scheidet sich bei Zusatz von Barythydratlösung ein

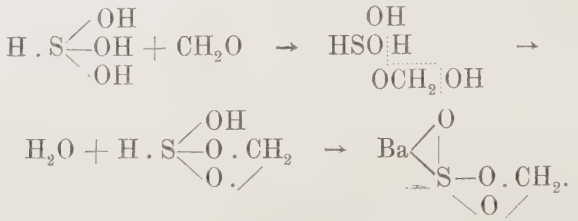
---

[1]) Ber. **38**, 1065 (1905).
[2]) Ber. **38**, 1065 (1905).
[3]) Ber. **38**, 1065 (1905).

schwer lösliches Baryumsalz in büschelig oder sternförmig gruppierten Nadeln ab. Die Analyse ergab Werte, die auf die Formel $BaSO_2 . CH_2O$ stimmen. Im Vakuum verliert das Salz 1 Molekül Wasser, bei 100 bis 110° aber ½ Mol. Wasser. Hierbei scheint sich das Salz in ein Anhydrid zu verwandeln, da es nun Indigokarminlösung nur mehr bei anhaltendem Kochen bzw. beim Ansäuern entfärbt. Diesem Salze dürfte nach Bazlen die Formel



zukommen, so daß das Baryumsalz ein Derivat der Orthosäure wäre:



5. Zinksalze der Formaldehydsulfoxylsäure.

Bezüglich der Zinksalze der Formaldehydsulfoxylsäure herrscht noch keine Klarheit. Zum Vergleich sei hier auch das Zinksalz der formaldehydhydroschwefligen Säure zur Besprechung herangezogen. Diesem Salz kommt nach D.R.P. 202825 die Bruttoformel $ZnS_2O_4 . 2CH_2O + H_2O$ zu. Es wird hergestellt durch die Einwirkung von Formaldehyd auf schweflige Säure und Zink nach der Gleichung:

$$2CH_2O + 2SO_2 + Zn + H_2O = ZnS_2O_4 . 2CH_2O + H_2O.$$

Es stellt ein in Wasser leichtlösliches Salz dar. Was die Zinksalze der Formaldehydsulfoxylsäure anlangt, so ist in der Patentliteratur häufig von einem schwerlöslichen basischen Zinksulfoxylatformaldehyd die Rede. Für das neutrale resp. basische Zinksulfoxylatformaldehyd sind nun je nach Auffassung der Sulfoxylsäure als einer einbasischen oder zweibasischen Säure folgende Formeln naheliegend:

I. Formaldehydsulfoxylsäure einbasisch:

Neutrales Zinksalz: $(HO . CH_2O . SO)_2Zn$ . . . (1)

Basisches Zinksalz: $HO . CH_2O . SO . Zn . OH$ . . (2)

II. Formaldehydsulfoxylsäure zweibasisch:

Neutrales Zinksalz: $ZnSO_2 . CH_2O$ . . . . . (3)

Basisches Salz: $ZnSO_2 . CH_2O + n\text{-}Zn(OH)_2$ . . . (4)

Daß die Formaldehydsulfoxylsäure zweibasisch fungieren kann, geht aus der Existenz des Dinatriumsalzes sowie des Baryumsalzes hervor[1]).

Ein Zinksalz, dem Formel (1) zukommt, ist bekannt und als Decrolin ZL im Handel. Man erhält dieses Monozinksalz z. B. durch Behandlung des Zinkformaldehydhydrosulfits — Zinkformaldehydbisulfit plus Monozinkformaldehydsulfoxylat — mit Alkohol (D.R.P. 168729), in welchem Zinkformaldehydbisulfit in allen Verhältnissen löslich ist, als kristallinischen Niederschlag, der in Wasser sehr leicht löslich ist. Weiter ist ein schwerlösliches Zinksalz bekannt, dem nach den Analysen Bazlens[2]) die Bruttoformel $[ZnSO_2 . CH_2O . H_2O] + 2H_2O$ zukommt. Es entsteht nach D.R.P. 172217 und 187494 durch Zusatz von Alkali resp. $Zn(OH)_2$ zu Zinkhydrosulfitformaldehyd in der Kälte nach den Gleichungen:

$$2(ZnS_2O_4 . 2CH_2O . H_2O) + Na_2CO_3 + 5H_2O$$
$$= 2[(ZnSO_2 . CH_2O . H_2O) + 2H_2O] + 2NaHSO_3 . CH_2O . + CO_2$$

resp.

$$2(ZnS_2O_4 . 2CH_2O . H_2O) + ZnO + 5H_2O$$
$$= 2[(ZnSO_2 . CH_2O . H_2O) + 2H_2O] + Zn(HSO_3)_2 . 2CH_2O.$$

Auch durch direkte Synthese aus Zn, SO_2 und CH_2O nach der Gleichung

$$Zn + SO_2 + CH_2O + 3H_2O = [(ZnSO_2 . CH_2O . H_2O) + 2H_2O]$$

ist nach D.R.P. 199618 die Darstellung des Zinksulfoxylatformaldehyds $[ZnSO_2 . CH_2O . H_2O] + 2H_2O$ möglich.

Nach M. Bazlen[3]) kann man ein Salz $(ZnSO_2 . CH_2O)_2H_2O$, das ein Anhydrid des vorigen Salzes ist — $(ZnSO_2 . CH_2O . H_2O + 2H_2O)_2$ minus $5H_2O$ —, durch Versetzen einer $ZnS_2O_4 . CH_2O$-Lösung mit ZnO in der Wärme gewinnen.

W. Becker[4]) bemerkt, daß schon bei bloßem längeren Stehenlassen von Zinkhydrosulfitformaldehydlösung in der Kälte das Salz $[ZnSO_2 . CH_2O . H_2O] + 2H_2O$ auskristallisiert, während beim Erwärmen

[1]) Bazlen, Ber. **38**, 1068 (1905).

[2]) M. Bazlen, Ber. **42**, 4637 (1909).

[3]) M. Bazlen, Ber. **42**, 4637 (1909).

[4]) Ber. **43**, 856 (1910).

der $ZnS_2O_4 . CH_2O$-Lösung das wasserärmere Salz $ZnSO_2 . CH_2O . H_2O$ ausfällt, aus dem sich das Bazlensche Anhydridsalz auch durch langsames Entwässern im Vakuum nicht herstellen läßt. Ob nun dem schwerlöslichen Zinksalz $[ZnSO_2 . CH_2O . H_2O] + 2H_2O$ — wenn wir vom Kristallwasser absehen — die Formel (2) des basischen Salzes $HO . CH_2O . SO . ZnOH$ oder die Formel (3) des neutralen Salzes $ZnSO_2 . CH_2O + H_2O$ zukommt, ist nicht entschieden. In der Patentliteratur findet sich für das schwerlösliche Salz Formel (2) in den D.R.P. 172217 und 187494 der Höchster Farbwerke, sowie in den D.R.P. 202825 und 202826 der chemischen Fabrik von Heyden A.-G., während Formel (4) $ZnSO_2 . CH_2O + Zn(OH)_2$ sich im D.R.P. 194052 der B. A.- u. S.-F. ebenfalls für ein schwerlösliches Zinksulfoxylatformaldehyd findet, ohne daß aber Beweise für diese Konstitution erbracht sind. Nach diesen ebengenannten Auffassungen ist das schwerlösliche Salz basisch; Bazlen (l. c.) scheint dagegen die Auffassung des schwerlöslichen Salzes als neutrales Dizinksalz der Formaldehydsulfoxylsäure nach Formel (3) vorzuziehen.

6. Bleisalz der Formaldehydsulfoxylsäure.

Nach L. Baumann, G. Thesmar und J. Frossard[1]) ist das Bleisalz der Formaldehydsulfoxylsäure in Wasser gänzlich unlöslich, dagegen in Salpetersäure oder Essigsäure ein wenig löslich.

7. Quecksilbersalz der Formaldehydsulfoxylsäure.

Nach den ebengenannten Autoren erhält man aus Natriumsulfoxylatformaldehydlösungen mit Quecksilbersalzen einen weißen Niederschlag, der wohl das Quecksilbersalz der Formaldehydsulfoxylsäure ist, sich aber rasch unter Reduktion bis zum metallischen Quecksilber schwärzt.

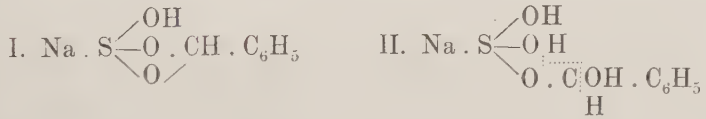
II. Benzaldehydsulfoxylsäure.

1. Saures Natriumsulfoxylatbenzaldehyd.

In analoger Weise, wie die fetten Aldehydnatriumsulfoxylate dargestellt werden, kommt man auch zu dem in Wasser schwerlöslichen Benzaldehydderivat. Diese Verbindung ist von Bazlen[2]) durch Schütteln einer 40° warmen Natriumhydrosulfitlösung mit 1 Mol Natronlauge

[1]) Z. f. Farben- u. Textilind. **4**, 295 (1905).
[2]) Ber. **38**, 1066 (1905).

und 1 Mol Benzaldehyd bis zur Lösung des letzteren dargestellt worden[1]). Die genaueren Versuchsdaten sind die folgenden: 178 g 38%iges Hydrosulfit werden in 1 Liter schwachalkalischem Wasser (7 ccm NaOH von 50° Bé) gelöst und 76 g NaOH von 50° Bé und 106 g Benzaldehyd zugefügt. Beim Stehen kristallisiert eine Verbindung, der die Formel $NaHSO_2 . C_6H_5CHO$ zukommt, in großen glänzenden Kristallen aus. Man kann aus heißem, etwas alkalischem Wasser umkristallisieren und erhält ein 100%iges Produkt. Durch Natronlauge wird diese Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur nicht zerlegt. Sie löst sich glatt in einer 2 Molekülen entsprechenden Menge Natronlauge zu einem leichtlöslichen Salz auf, das aus der Lösung durch Säure wieder ausgefällt werden kann. Wendet man bei der Reaktion zwischen Benzaldehyd und Hydrosulfit 2 Mol Natronlauge an, so geht ebenso, wie bei 1 Mol, der Benzaldehyd unter Selbsterwärmung der Flüssigkeit in Lösung. Nach einiger Zeit kristallisiert dann ein Teil des Mononatriumsalzes (etwa die Hälfte der Menge bei Anwendung von 1 Mol Natronlauge) aus. Die verbleibende Lösung entfärbt Indigokarmin in der Kälte. Bei Anwendung von 3 Mol Natronlauge löst sich der Benzaldehyd ebenfalls unter Erwärmung auf, es kristallisiert aber nichts mehr aus. Die in beiden Fällen erhaltene Lösung enthält eine andere Benzaldehydverbindung II, die schon in der Kälte Indigokarmin reduziert, sich aber leicht in die erst in der Wärme entfärbende Modifikation I überführen läßt, z. B. durch vorsichtigen Zusatz von Säure zur Lösung oder durch geeignete wasserentziehende Mittel. Nach Bazlen ist vielleicht die Benzaldehydverbindung I das Anhydrid von II. Es dürften also den Benzaldehydverbindungen I und II die Formeln



zukommen.

E. Fromm[2]) hat in zwei Arbeiten die Einwirkung von Benzylchlorid und Natronlauge auf das Kondensationsprodukt von Benzaldehyd und Hydrosulfit untersucht; da jedoch seine Resultate durch ungenügende Vorsichtsmaßregeln gegen Zersetzung des Sulfoxylats unsicher erscheinen, seien sie hiermit nur erwähnt.

[1]) Ber. **42**, 4634—4637 (1909) u. D.R.P. 180529.
[2]) Ber. **41**, 3425 (1908) u. Ibid. **42**, 3812 (1909).

2. Neutrales Natriumsalz der Benzaldehydsulfoxylsäure.

Die neutralen Salze der fraglichen Säure sind in trockenem Zustand haltbare Verbindungen, während die sauren Salze relativ luftempfindlich sind. Das Dinatriumsalz[1]) wird durch Versetzen der verdünnten wäßrigen Lösung des Mononatriumsalzes mit den 1- bis 2fachen Vol. NaOH (50° Bé) und Stehenlassen an einem kühlen Ort in langen feinen Nadeln erhalten. Es entspricht der Formel:

$$Na_2SO_2 . C_6H_5CHO + 2H_2O.$$

3. Dibaryumsalz der Benzaldehydsulfoxylsäure.

Versetzt man nach Bazlen (l. c.) eine wäßrige Lösung des Mononatriumsalzes der Benzaldehydsulfoxylsäure mit $Ba(OH)_2$ oder $BaCl_2$ und tropfenweise mit 1 Mol NaOH, so erhält man ein sternförmig kristallisierendes Salz $[BaSO_2 . C_6H_5 . CHO . H_2O] + H_2O$.

4. Saures Zinkbenzaldehydsulfoxylat.

Schüttelt man nach Bazlen (l. c.) 1300 ccm einer 50° heißen ZnS_2O_4-Lösung (125 g ZnS_2O_4) mit 137 g Benzaldehyd, so kristallisiert aus der heiß filtrierten Lösung beim Erkalten das schwerlösliche Salz $Zn(HSO_2 . C_6H_5 . CHO)_2 + 4H_2O$ aus.

5. Neutrales Zinksalz der Benzaldehydsulfoxylsäure.

Es läßt sich nach Bazlen (l. c.) aus einer wäßrigen Lösung des Monozinksalzes durch Versetzen mit ZnO oder $ZnCl_2$ und 1 Mol NaOH, oder aus Benzaldehydhydrosulfit und NaOH bzw. ZnO herstellen. Es ist sehr luftbeständig und entfärbt Indigo erst nach längerem Erhitzen.

III. Acetaldehydsulfoxylsäure.

Siehe D.R.P. 180529, Beispiel 3.

IV. Acetonsulfoxylsäure.

E. Fromm[2]) untersuchte die Einwirkung von Benzylchlorid und Alkali auf Acetonhydrosulfit, doch scheinen seine diesbezüglichen

[1]) M. Bazlen, Ber. **42**, 4634—4637 (1909).
[2]) Ber. **41**, 3424 (1908).

Untersuchungen unter ungenügenden Vorsichtsmaßregeln gelitten zu haben[1]). Die Acetonsulfoxylate entstehen auf die gleiche Weise wie die entsprechenden Aldehydsulfoxylate, sie besitzen aber nicht die große Beständigkeit der Formaldehydverbindungen und entfärben als Monometallsalze Indigokarminlösung in wäßriger Lösung in der Kälte fast ebenso schnell wie Hydrosulfit. (Vgl. die D.R.P. 207846 und 210467.)

D. Organische Reaktionen, bei denen das Hydrosulfit tiefgehend verändert wird.

Einwirkung von Dimethylsulfat auf Natriumhydrosulfit.

A. Binz[2]) hat konstatiert, daß beim Erwärmen von festem Natriumhydrosulfit mit der Hälfte seines Gewichts an Dimethylsulfat in einigen Minuten auf 70° neben verschiedenen Zersetzungsprodukten Dimethylsulfon auftritt. Dieses Dimethylsulfon bildet sich nach Binz dadurch, daß intermediär der Dimethylester der hydroschwefligen Säure entsteht. Dieser Ester zerfällt nach der Gleichung

$$(CH_3)_2S_2O_4 = (CH_3)_2\overset{VI}{S}O_2 + SO_2$$

unter Bildung von Dimethylsulfon. Es zeigt sich hier wieder der ungesättigte Charakter des Sulfoxylatschwefels, welcher in sechswertigen Schwefel unter Bildung des Sulfons übergeht.

E. Grandmougin[3]) ist dagegen geneigt, anzunehmen, daß das Dimethylsulfon durch die reduzierende Wirkung des Hydrosulfits auf Dimethylsulfat entsteht.

Einwirkung von Benzylchlorid auf Hydrosulfit.

Beim Kochen von Hydrosulfit mit Benzylchlorid und Alkali wird nach E. Fromm und J. de Seixas Palma[4]) zunächst das Hydrosulfit in Sulfit und Sulfoxylat gespalten nach der Gleichung

$$Na_2S_2O_4 + 2\,NaOH = Na_2SO_3 + Na_2SO_2 + H_2O.$$

Dann wirkt Benzylchlorid auf Alkalisulfit unter Bildung von benzylsulfonsaurem Natrium nach

$$Na_2SO_3 + C_7H_7Cl = C_7H_7SO_2 \,.\, ONa + NaCl,$$

---

[1]) Vgl. Bazlen, Ber. **42**, 4637 (1909).
[2]) Ber. **37**, 3549 (1904).
[3]) Ber. **39**, 3564 (1906).
[4]) Ber. **39**, 3319 (1906).

und auf sulfoxylsaures Natrium unter Bildung von benzylsulfinsaurem Natrium nach:

$$NaS^{IV}\!\!<\!\!\begin{matrix}O\\ ONa\end{matrix} + C_7H_7Cl = C_7H_7S^{VI}\!\!<\!\!\begin{matrix}O_2\\ Na\end{matrix} + NaCl.$$

Der ungesättigte (vierwertige) Sulfoxylatschwefel zieht unter Uebergang in den sechswertigen Zustand ein Sauerstoffatom an sich heran.

Mit überschüssigem Benzylchlorid gibt benzylsulfinsaures Natrium Benzylsulfon nach:

$$C_7H_7 . \overset{VI}{S}O_2 . Na + Cl . C_7H_7 = NaCl + C_7H_7 . \overset{VI}{S}O_2 . C_7H_7.$$

Sowohl Benzylsulfon als benzylsulfin- und sulfonsaures Natrium sind als Reaktionsprodukte von den genannten Autoren nachgewiesen worden.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf Hydrosulfit.

Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Hydrosulfit entsteht nach A. Binz und Th. Marx[1]) sowohl Benzoësäureanhydrid als Benzoyldisulfid. Das Hydrosulfit wirkt seiner Konstitution nach teils als Sulfit, teils als Sulfoxylat. Auf ersteres ist die Entstehung des Säureanhydrids zurückzuführen nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5COCl + Na_2S_2O_3 = 2\,NaCl + (C_6H_5CO)_2O + SO_2.$$

Das Benzoyldisulfid $(C_6H_5CO)_2S_2$ entsteht durch Reaktion des Sulfoxylats, ohne daß jedoch der Reaktionsmechanismus bereits geklärt ist. Bei Gegenwart von Pyridin entsteht noch eine schöne, in rubinroten Nadeln kristallisierende Base ($C_{11}H_{10}N_2S$) und eine hochmolekulare gelbe Verbindung, die sich durch Erwärmen mit verschiedenen Reagenzien in die rote Base überführen läßt. Die beiden letzten Stoffe sind auf Rechnung des Sulfits zu setzen, da sie mit Sulfit oder SO_2 statt Hydrosulfit ebenfalls entstehen.

E. Organische Analyse.

Betreffs der Analyse der Sulfoxylate ist das Nötige bereits S. 100 erwähnt worden. Daselbst sind als Analysenmethoden die der Reduktion von ammoniakalischer Kupfersulfatlösung und die von Jod besprochen worden. Es wäre hier noch eine weitere Methode zu erwähnen von Greaves[2]), der das Formaldehydsulfoxylat in folgender Weise bestimmt:

---

[1]) Ber. **40**, 3855—3860 (1907).

[2]) Soc. of Dyers and Col. **24**, 195 (1908); Färb.-Ztg. **1908**, 406.

Um zunächst den Gehalt des Präparates an Formaldehyd zu finden, bringt Greaves in eine Lungesche Flasche, wie sie zur Bestimmung des Gehaltes von Zinkstaub in Verbindung mit dem Nitrometer gebräuchlich ist, 5 ccm einer kalt gesättigten Kaliumbichromatlösung ein, und zwar in das kleine Innengefäßchen, während außen 10 ccm der ca. 10%igen Rongalitlösung gegeben werden. Man verbindet die Flasche mit dem Nitrometer und bringt die beiden Lösungen durch Schütteln zusammen, wobei der Formaldehyd zu Kohlensäure verbrannt wird. Ihr Volumen wird im Nitrometer abgelesen. Um das Sulfoxylat zu bestimmen, läßt Greaves dasselbe nach Knecht auf überschüssiges Methylenblau einwirken und titriert den Ueberschuß mit Titantrichlorid zurück. Auf die Methode von Seyewetz und Bloch[1]), welche das Sulfoxylat mit Chlorsilber bestimmen, sei nur hingewiesen. Daß das Hydrosulfit in der organischen Analyse zur quantitativen Bestimmung mannigfacher Substanzen dienen kann, ist bereits erwähnt worden (siehe z. B. unter Indigo S. 80, unter Azofarbstoffen S. 89). Nach den Methoden von Green[2]) kann das Hydrosulfit auch zur Analyse von Farbstoffen dienen, die bereits auf der Faser fixiert sind.

III. Technische Chemie.

Technische Darstellung des Hydrosulfits und seiner Derivate.

Was über die technische Darstellung des Hydrosulfits bekannt ist, ist einzig und allein in der Patentliteratur niedergelegt. Ueber technische Apparaturen, die bei der Herstellung Verwendung finden, über die Rentabilität der verschiedenen Darstellungsmethoden, über den Umfang der Fabrikation resp. die Menge des in der Färberei und Druckerei verwendeten Hydrosulfits ist nichts veröffentlicht.

Wir wollen in diesem Kapitel nur die deutschen Reichspatente besprechen, da auf dem Hydrosulfitgebiete nur die deutsche Fabrikation maßgebend ist und somit nichts wesentlich Verschiedenes in der französischen und englischen Patentliteratur zu finden ist.

Was die geschichtliche Entwicklung der technischen Darstellungsmethoden des Hydrosulfits anlangt, so findet sich Näheres bereits in

---

[1]) Rev. Gen. Mat. Col. **1906**, S. 101; Bull. Soc. Chim. (3) **35**, 293—297 (1906).

[2]) Siehe Georgievics, Lehrbuch der chemischen Technologie der Gespinstfasern, Bd. II, S. 308, 2. Aufl. Wien u. Leipzig 1908. Fr. Deuticke.

Teil I, S. 3. weiter in diesem Teil II, Abschnitt I, S. 17, und endlich in Abschnitt IV. Hier sei nur kurz betont, daß die Entdeckung, die erst eine Hydrosulfitindustrie ermöglichte, die der Aussalzbarkeit von Hydrosulfitlösungen durch Kochsalz durch die B. A.- u. S.-F. (D.R.P. 112483 vom 24. Mai 1890) war. Von ähnlicher Wichtigkeit waren dann noch verschiedene Entwässerungspatente derselben Fabrik, nach denen erst die Herstellung des haltbaren, für technische Zwecke gut verwendbaren wasserfreien Hydrosulfits gelang. Ein wichtiger Anstoß für die Entwicklung dieses Gebietes war dann weiter die Entdeckung der Formaldehydverbindungen des Hydrosulfits durch die Firma Emil Zündel-Moskau, die ihre Patente an die Höchster Farbwerke abtrat, sowie endlich die Herausarbeitung des Formaldehydsulfoxylates aus diesen Verbindungen durch die Chemiker der B. A.- u. S.-F. (D.R.P, 165807 vom 22. April 1904) und die Chemiker der Firma Zündel. In diesen organischen Derivaten des Hydrosulfits waren für ein sehr wichtiges Anwendungsgebiet, nämlich für den Aetzdruck, außerordentlich geeignete Stoffe gefunden.

Wenn man die ganze Reihe der deutschen Reichspatente auf dem Hydrosulfitgebiet überblickt, so sieht man, daß die gesamte Führung auf dem Hydrosulfitgebiet der B. A.- u. S.-F. zukommt, und daß nur ein wichtiger Anstoß, nämlich die Entdeckung der Formaldehydderivate durch die Zündelsche Manufaktur, außerhalb dieser Fabrik erfolgte.

Im folgenden sollen nun die einzelnen Patente nicht in ihrer historischen Aufeinanderfolge, sondern systematisch geordnet zur Besprechung gelangen.

1. Natriumhydrosulfit.

Die Patente, welche die Herstellung des Natriumhydrosulfits betreffen, gliedern sich in solche, welche direkt das wasserfreie Salz herzustellen suchen, und in solche, welche über die wäßrige Lösung gehen, aus der entweder das kristallwasserhaltige Hydrat ausgesalzen, dann in geeigneter Weise entwässert und getrocknet wird, oder aus der das Hydrosulfit direkt in wasserfreier Form abgeschieden wird.

a) Direkte Herstellung des wasserfreien Salzes.

D.R.P. 148125, Klasse 12 i, vom 19. November 1902 (ausgegeben am 2. Januar 1904) der B. A.- u. S.-F.: Verfahren zur Darstellung von Alkalihydrosulfiten.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Alkalihydrosulfiten, darin bestehend, daß man Schwefeldioxyd auf Alkalimetalle oder deren Legierungen untereinander oder mit anderen Metallen unter gleichzeitiger Anwendung von mit den Alkalimetallen bzw. den Legierungen nicht reagierenden Lösungs- oder Verdünnungsmitteln einwirken läßt.

Nach diesem Verfahren läßt man z. B. unter Ausschluß von Wasser auf Natrium, das sich unter Aether, Benzol, Ligroin oder dergleichen mit Natrium nicht reagierenden Lösungsmitteln befindet, gasförmige schweflige Säure, die eingeleitet wird, wirken, nach der Gleichung:

$$2\,Na + 2\,SO_2 = Na_2S_2O_4.$$

Man erhält dann direkt wasserfreies Natriumhydrosulfit. Statt des metallischen Natriums kann man Kalium sowie Legierungen beider Metalle oder Legierungen dieser Metalle mit anderen, wie z. B. Blei oder Quecksilber, verwenden. Da nach Grandmougin[1]) trockenes Schwefeldioxyd auf Natrium nicht einwirkt, gehören wohl Spuren von Feuchtigkeit notwendig zur Einleitung der Reaktion. Darüber, ob nach diesem Patent, das wohl in größerem Maßstab technisch nicht allzu leicht durchführbar sein dürfte, fabrikatorisch gearbeitet wurde oder noch gearbeitet wird, ist dem Verfasser nichts bekannt.

D.R.P. Anm. K 46104, Kl. 12 i, vom 5. November 1910, ausgelegt am 18. April 1911, von Kinzlberger & Co., Prag: Verfahren zur Darstellung von wasserfreien Hydrosulfiten, indem man Ameisensäure oder Formiate mit schwefliger Säure oder deren Salzen bei Gegenwart oder Abwesenheit von anderen Salzen in Reaktion bringt, dadurch gekennzeichnet, daß die Verwendung von Wasser als Lösungsmittel ausgeschlossen wird.

Nach dem vorliegenden Patente wird als Reduktionsmittel ein ameisensaures Salz verwendet. Läßt man z. B. auf 104 Teile trockenes Natriumbisulfit und 31,5 Teile ameisensaures Ammonium, die von 96%igem Alkohol überschichtet sind, gasförmige schweflige Säure, die in den Alkohol geleitet wird, einwirken, so erhält man mit guter Ausbeute ein hochprozentiges, wasserfreies Natriumhydrosulfit.

---

[1]) Chem.-Ztg. **30**, 1103 (1906).

b) Herstellung des Natriumhydrosulfits über die wäßrige Lösung.

α) Herstellung der Hydrosulfitlaugen mit Zink.

Betreffs der Herstellung der Hydrosulfitlaugen mit Zink ist bereits das Wesentliche in Teil I, S. 19 gesagt worden. Der erste Fortschritt über die Herstellungsweise Schützenbergers hinaus, der Bisulfitlauge mit metallischem Zink behandelte, war das

D.R.P. 84507 vom 18. Juli 1894 (ausgegeben am 18. November 1895) des Dr. J. Großmann-Manchester (England): Verfahren zur Darstellung von hydroschwefliger Säure resp. von Hydrosulfiten.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von hydroschwefliger Säure resp. von Hydrosulfiten durch allmähliches Hinzufügen einer Säure zu einer Lösung oder Mischung von Salzen der schwefligen Säure mit Wasser und Zinkstaub oder dergleichen, gekennzeichnet durch den Ersatz der sonst benutzten Säuren (Essigsäure und Salzsäure) durch Schwefelsäure.

Großmann zeigte, daß man durch Zusatz einer dem Zink äquivalenten Menge Mineralsäure fast das gesamte verwendete Bisulfit in Hydrosulfit verwandeln kann. Er verwendete als Mineralsäure eine 10%ige Schwefelsäure, die ebenso wie der Zinkstaub portionsweise in das Bisulfit eingetragen werden kann.

Betreffs der bei der Einwirkung des Zinks auf Bisulfit sich abscheidenden unlöslichen Bodenmassen, ihrer Mengen und Zusammensetzung vergleiche man Teil I, S. 20. Bei Anwendung von konzentrierter Bisulfitlauge und Schwefelsäure werden sich leicht Zinknatriumhydrosulfite abscheiden, die dann erst wieder durch Kalk zersetzt werden müssen, eine Operation, die wohl stets langsam vor sich geht. Eine wesentliche Verbesserung gegenüber der von Großmann empfohlenen Verwendung der Schwefelsäure bedeutet aber das

D.R.P. 119676, Kl. 12 i, vom 24. Mai 1899 (ausgegeben am 2. April 1901) der B. A.- u. S.-F.: Verfahren zur Darstellung von Hydrosulfitsalzen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Natriumhydrosulfit oder Kalium- oder Ammoniumhydrosulfit, dadurch gekennzeichnet, daß man in eine Lösung von Natriumbisulfit bzw. Kalium-

oder Ammoniumbisulfit, welche auf je 2 Mol. Bisulfit 1 Mol. Schwefeldioxyd enthält, unter Kühlung die nötige Menge Zinkstaub einträgt.

In die Lösung des Bisulfits wird nach dem vorliegenden Patent schweflige Säure entweder in wäßriger Lösung hinzugesetzt oder in Gasform eingeleitet und dann in diese Mischung Zinkstaub eingetragen. Ueber die Beispiele zu diesem Patent, welches samt Zusatzpatent für die Herstellung der Rohlaugen wohl das wichtigste ist, vgl. man Teil I, S. 21. Da bei der Verwendung von schwefliger Säure sehr viele Sulfitionen in der Lösung vorhanden sind, werden sich im Laufe der Reaktion jedenfalls schwerlösliche Zinknatriumsulfite oder Sulfithydrosulfitdoppelsalze niederschlagen [1]). Vorteilhaft bei der Verwendung der schwefligen Säure ist, daß eine Zersetzung des vorhandenen Hydrosulfits bei der schwach sauren Natur des Schwefeldioxyds viel geringer als bei der Verwendung der starken Mineralsäuren ist, und weiter der Umstand, daß sich sehr hohe Hydrosulfitkonzentrationen erreichen lassen. Dies sieht man aus dem

D.R.P. 204063, Kl. 12 i, vom 12. Dezember 1907 (ausgegeben am 7. November 1908) der B. A.- u. S.-F.: Verfahren zur Darstellung von Alkalihydrosulfiten. (Zusatz zum Patent 119676 vom 24. Mai 1899.)

Patentanspruch: Abänderung des durch das Patent 119676 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Alkalihydrosulfiten, darin bestehend, daß man hier in eine Mischung von Zinkstaub mit einer Lösung von Alkalien oder Alkalisalzen solcher Säuren, die keine stärkere Azidität besitzen als die schweflige Säure selbst, so lange gasförmige schweflige Säure einleitet, bis in der Mischung so viel schweflige Säure absorbiert ist, als dem Verhältnis von 2 Mol. Alkalihydroxyd zu 3 Mol. schwefliger Säure entspricht.

In diesem Patent werden sehr konzentrierte Alkalihydrosulfitlösungen in der Weise gewonnen, daß man in ein Gemenge von Zinkstaub mit einer wäßrigen Alkalilösung schweflige Säure einleitet, und zwar in solcher Menge, daß auf 2 Mole Alkalihydroxyd 3 Mole schweflige Säure entfallen. Sowie beim Einleiten der schwefligen Säure die 2 Mole Alkali in Sulfit verwandelt sind und man weiter Schwefeldioxyd einleitet, wirkt im selben Maße der Zinkstaub auf das sich

[1]) Nach einer Angabe von kompetenter Seite geht fast alles Hydrosulfit als Zinknatriumdoppelsalz in den Niederschlag.

bildende Bisulfit und die schweflige Säure ein, welche direkt chemisch gebunden wird, nach der Gleichung:

$$Zn + 2\,NaHSO_3 + H_2SO_3 = ZnSO_3 + Na_2S_2O_4 + 2\,H_2O.$$

Bei dem früheren Verfahren war die Erreichung hoher Konzentrationen dadurch unmöglich gemacht, daß die schweflige Säure in verdünnter wäßriger Lösung dem Bisulfit zugefügt wurde, oder daß die schweflige Säure gasförmig in die Bisulfitlauge eingeleitet wurde, ohne daß der Zinkstaub bereits in das Bisulfit eingetragen war. Da somit die schweflige Säure nicht auf das Zink wirken konnte, waren zu ihrer Absorption große Mengen Wasser nötig. An Stelle des Alkalis kann man natürlich auch Natrium- oder Kaliumkarbonat resp. Natriumsulfit verwenden. Als Beispiel sei angeführt, daß man auf 145 g Natronlauge (27,5% NaOH), mit 200 ccm Wasser gemischt, und 46 g Zinkstaub so viel schweflige Säure einleiten kann, bis die Gewichtszunahme 96 g beträgt. Dann wird mit Kalkmilch, welche aus 40 g gebranntem Kalk und 120 ccm Wasser bereitet ist, umgesetzt und endlich die konzentrierte Hydrosulfitlauge abgesaugt.

Nach der Schätzung des Verfassers dürfte man dabei 18—20%ige Hydrosulfitlaugen erhalten können. Hochkonzentrierte Laugen sind natürlich für den Aussalzprozeß sehr angenehm.

β) Elektrolytische Herstellung der Hydrosulfitlaugen.

D.R.P. 129861, Kl. 12i, vom 2. Juli 1899 (ausgegeben 19. März 1902) des Dr. Albert Frank in Charlottenburg: Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydrosulfiten.

Patentanspruch: Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydrosulfiten, dadurch gekennzeichnet, daß als Kathodenflüssigkeit möglichst neutrale Bisulfitlösung und als Anodenflüssigkeit die Lösung eines Alkalis oder eines derartigen Salzes verwendet wird, welches bei der Elektrolyse ein basisches Ion zur Kathode wandern läßt.

Zu dem vorliegenden Patent vgl. man Teil I, S. 166, und Teil II, S. 20.

D.R.P. Anmeldung J. 13437, Kl. 12i, vom 7. März 1911 des Dr. Karl Jellinek in Danzig: Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydrosulfit.

Patentanspruch: Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydrosulfit aus Bisulfit, dadurch gekennzeichnet, daß mit möglichst geringem Stromvolumen der Kathodenflüssigkeit gearbeitet wird.

Betreffs dieser Patentanmeldung vgl. man Teil I, S. 179. Hierher gehört noch das

D.R.P. 211614, Kl. 12h, vom 19. Dezember 1908 (ausgegeben am 3. Mai 1910) von Henri Chaumat in Paris: Verfahren zur Reduktion gelöster Körper und besonders zur Reduktion des Natriumbisulfits.

Patentanspruch: Verfahren zur Reduktion gelöster Körper und besonders zur Reduktion des Natriumbisulfits zu Natriumhydrosulfit, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung des zu reduzierenden Körpers durch eine Schicht eines leitenden Pulvers, z. B. Graphit, zirkuliert, die in einem porösen Gefäß um eine leitende, mit dem negativen Pol einer Elektrizitätsquelle verbundene Elektrode angehäuft ist, während der positive Pol dieser Quelle in ein das poröse Gefäß umgebendes leitendes Bad, z. B. Natriumkarbonatlösung, eingehängt ist.

Dieses Verfahren wird nur der Vollständigkeit halber erwähnt; es scheint aber sonst durchaus nicht nach irgend einer Richtung durchgearbeitet.

Allgemein kann man sagen, daß die Herstellung des Hydrosulfits auf elektrochemischem Wege bisher noch nicht technisch durchgeführt ist, aber möglich zu sein scheint.

γ) Herstellung von Hydrosulfitlaugen mit Hilfe anderer Reduktionsmittel.

Der Ersatz des Zinks durch andere Reduktionsmittel scheint bisher nur eine mehr oder weniger theoretische Bedeutung zu haben. Hierher gehört das

D.R.P. 141452, Kl. 12i, vom 21. Mai 1902 (ausgegeben am 29. April 1903) von Peter Spence & Sons Ltd. und Dr. E. Knecht in Manchester: Verfahren zur Darstellung von Hydrosulfiten.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Hydrosulfiten, dadurch gekennzeichnet, daß schweflige Säure oder ein saures Salz der schwefligen Säure in wäßriger Lösung mit einem Salze des Titansesquioxyds zusammengebracht und die resultierende Flüssigkeit zwecks sofortiger Umwandlung der entstandenen hydroschwefligen Säure in ein beständiges Salz sofort mit Alkali neutralisiert oder alkalisch gemacht wird, wobei unter Verwendung von Titansesquichlorid dieses durch Elektrolyse zu wiederholter Verwendung regeneriert werden kann.

Es wird also hier die Reaktion vorgenommen:

$$2\,NaHSO_3 + 2\,TiCl_3 = 2\,Ti\begin{matrix}OH\\Cl_3\end{matrix} + Na_2S_2O_4.$$

Durch Einfließenlassen der hydrosulfithaltigen Lauge, in der wohl ein Ueberschuß an H_2SO_3 oder $NaHSO_3$ angenommen wird, in Aetznatron scheidet sich das Titanoxydhydrat ab, welches in Salzsäure gelöst und durch Elektrolyse wieder in Titantrichlorid verwandelt wird. Insofern kann man sagen, daß nach dem vorliegenden Patent das Hydrosulfit indirekt durch Elektrolyse gewonnen wird.

Die Verwendung der Ameisensäure als Reduktionsmittel zur Herstellung des Hydrosulfits bildet den Gegenstand des

D.R.P. 175582, Kl. 12 g, vom 10. Februar 1905 (ausgegeben am 6. Oktober 1906) des Dr. Sigm. Kapff in Aachen: Verfahren zur Reduktion organischer und anorganischer Verbindungen.

Patentanspruch: Verfahren zur Reduktion organischer und anorganischer Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die zu reduzierende Verbindung der gleichzeitigen Einwirkung von Ameisensäure und schwefliger Säure bzw. von Verbindungen dieser Säure aussetzt.

Dem Patente liegt die Reaktion

$$HCOOH + 2\,H_2SO_3 = H_2S_2O_4 + 2\,H_2O + CO_2$$

resp.

$$HCOONa + 2\,NaHSO_3 = Na_2S_2O_4 + H_2O + NaHCO_3$$

zugrunde.

δ) Herstellung von Natriumhydrosulfitlösungen aus Zinkhydrosulfit.

D.R.P. 203910, Kl. 12 i, vom 28. Januar 1908 (ausgegeben am 3. November 1908) der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld: Verfahren zur Darstellung von Alkalihydrosulfit aus Zinkhydrosulfit oder dessen Doppelsalzen oder komplexen Verbindungen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Alkalihydrosulfit aus Zinkhydrosulfit oder dessen Doppelsalzen und komplexen Verbindungen, darin bestehend, daß man diese Salze in Ammoniak löst und die so erhaltene Lösung mit einer Natrium- oder Kaliumverbindung versetzt.

Man versetzt eine ammoniakalische konzentrierte Lösung des

Zinksalzes mit der äquivalenten Menge einer Natrium- oder Kaliumverbindung. Es fällt Natrium- bzw. Kaliumhydrosulfit als kristallinische Masse aus, welche weder Zink noch fremde Salze enthält.

ε) Abscheidung des Hydrosulfithydrats aus seinen wäßrigen Lösungen.

D.R.P. 112483, Kl. 12 i, vom 24. Mai 1899 (ausgegeben am 1. August 1900) der B. A.- u. S.-F.: Verfahren zur Darstellung von Salzen der hydroschwefligen Säure in fester Form.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Salzen der hydroschwefligen Säure in fester Form, darin bestehend, daß man wäßrige Lösungen von Hydrosulfit mit Kochsalz sättigt.

Das vorliegende Patent ist das bereits öfter erwähnte fabrikatorisch außerordentlich wichtige, nach welchem nicht zu verdünnte Hydrosulfitlaugen, die, worauf hier nochmals hingewiesen sei, zwecks Erhöhung der Haltbarkeit alkalisch sein müssen, durch aufgelöstes Kochsalz zur Abscheidung des kristallisierten Hydrates veranlaßt werden. Nach Beispiel 1 des Patentes werden etwa 100 Liter einer ca. 13%igen Natriumhydrosulfitlösung in einem geschlossenen Gefäß auf 50—60° erwärmt und dann mit 24 kg Kochsalz versetzt. Das abgeschiedene Hydrat wird mit Hilfe einer Filterpresse abfiltriert.

D.R.P. 125303, Kl. 12 i, vom 11. Januar 1900 (ausgegeben am 25. Oktober 1901) der B. A.- u. S.-F.: Verfahren zur Darstellung von Salzen der hydroschwefligen Säure in fester Form. (Zusatz zum Patent 112483 vom 24. Mai 1899.)

Patentanspruch: Das durch Patent 112483 geschützte Verfahren zur Darstellung von festen Hydrosulfiten dahin abgeändert, daß man an Stelle der dort verwendeten Alkalihydrosulfite andere lösliche Salze der hydroschwefligen Säure, wie Magnesium-, Zink- und Chromhydrosulfit usw., verwendet.

Es ist selbstverständlich, daß man an Stelle von Alkalihydrosulfiten auch andere lösliche Salze der hydroschwefligen Säure, z. B. Zink-, Magnesium- oder Chromsalz, mit Kochsalz aussalzen kann, wobei unter Umständen nicht reine Hydrosulfit-, sondern Doppelsalze von der allgemeinen Formel $\overset{I}{Me}NaS_2O_4$ ausfallen. Aus einer Lösung von reinem Zinkhydrosulfit fällt z. B. das Salz $Zn(NaS_2O_4)_2$ aus.

An das soeben besprochene Patent schließen sich die folgenden zwei Patente an:

D.R.P. 237449, Kl. 12i, vom 18. September 1909 (ausgegeben am 16. August 1911) von Hermann Schulze in Bernburg: Verfahren zur Darstellung von festem Alkalihydrosulfit.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von festem Alkalihydrosulfit, dadurch gekennzeichnet, daß Magnesiumhydrosulfit und Alkalichlorid im molekularen Verhältnis von ungefähr 2 : 1 in Lösung, eventuell unter starker Abkühlung, zur Umsetzung gebracht werden.

Würde man der Lösung des Magnesiumsalzes mehr Alkalichlorid zusetzen, so würde statt des reinen Alkalihydrosulfits ein Doppelsalz ausfallen.

D.R.P. 241991, Kl. 12i, vom 8. September 1910 (ausgegeben am 19. Dezember 1911) von Hermann Schulze in Bernburg: Verfahren zur Darstellung von festem Alkalihydrosulfit. (Zusatz zum Patent 237449 vom 18. September 1909).

Patentanspruch: Ausführungsform des Verfahrens zur Darstellung von festem Alkalihydrosulfit gemäß Patent 237449, darin bestehend, daß man bei Anwendung einer neben Magnesiumhydrosulfit noch ein Schwermetallsalz enthaltenden Lösung Kochsalz bzw. Chlorkalium in einer solchen molekularen Menge zusetzt, die dem vorhandenen Metallsalze und der Hälfte des vorhandenen Magnesiumsalzes äquivalent ist.

Ist von der Herstellung der MgS_2O_4-Lösung her z. B. noch Zinksalz in der Lösung vorhanden, so fällt bei Zusatz von Alkalichlorid in den angegebenen Mengenverhältnissen zunächst ein Zinkalkalihydrosulfit aus, von dem abgenutscht wird. Aus dem Filtrat kristallisiert dann nach längerer Zeit reines Alkalihydrosulfit heraus.

D.R.P. 144632, Kl. 12i, vom 11. Januar 1900 (ausgegeben am 28. August 1903) der B. A.- u. S.-F.: Verfahren zur Darstellung von Salzen der hydroschwefligen Säure in fester Form. (Zusatz zum Patent 112483 vom 24. Mai 1899.)

Patentanspruch: Das durch Patent 112483 geschützte Verfahren zur Darstellung von festen Hydrosulfiten dahin abgeändert, daß man an Stelle des dort und im Zusatzpatent 125303 verwendeten Kochsalzes andere Salze, wie Natriumnitrit, -acetat, Chlorcalcium, Chlor-

magnesium, Chlorzink usw. (ausgenommen Chlorbaryum) verwendet, jedoch unter Ausschluß der Chloride der alkalischen Erden oder der Schwermetalle im Falle der Verwendung von mit einer Base (z. B. Kalk) behandelten Alkalihydrosulfitrohlaugen. Statt Kochsalz können natürlich auch andere wasserlösliche Salze für Aussalzzwecke Verwendung finden.

D.R.P. 207760, Kl. 12i, vom 2. November 1907 (ausgegeben am 6. März 1909) der B. A.- u. S.-F.: Verfahren zur Darstellung von festen Hydrosulfiten. (Zusatz zum Patent 112483 vom 24. Mai 1899.)

Patentanspruch: Abänderung des durch das Patent 112483 und dessen Zusätze geschützten Verfahrens zur Darstellung von festen Hydrosulfiten, darin bestehend, daß man hier in die in üblicher Weise erhältlichen wäßrigen Lösungen der Hydrosulfite gasförmiges Ammoniak einleitet.

Man kann auch Hydrosulfitlösungen in der Weise aussalzen, daß man in die wäßrige Lösung Ammoniakgas einleitet. Das letztere Gas ist aus dem Grunde sehr angenehm, weil es gleichzeitig infolge seiner Alkalität stark konservierend auf das Hydrosulfit wirkt.

D.R.P. 191594, Kl. 12i, vom 27. September 1906 (ausgegeben am 11. November 1907) der Höchster Farbwerke: Verfahren zur Herstellung von kristallisiertem Natriumhydrosulfithydrat.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von kristallisiertem Natriumhydrosulfithydrat, darin bestehend, daß man Natriumhydrosulfitlösungen im Vakuum bei Temperaturen unter 48°, oder doch wenigstens bei Temperaturen, welche 48° nicht wesentlich überschreiten, und nur soweit eindampft, daß nach Abscheidung des Hydrosulfits noch Kristallisationslauge verbleibt.

Statt das Hydrat durch Aussalzen aus der wäßrigen Lösung zu gewinnen, kann man natürlich die alkalische wäßrige Lösung im Vakuum eindampfen, was aber immer mit größeren oder kleineren Verlusten verknüpft ist. Nach dem vorliegenden Patent soll man nun stets einige Grade unter der Entwässerungstemperatur des Hydrats, d. i. ca. 55°, bleiben und nicht vollständig zur Trockene verdampfen, weil sonst lokale Ueberhitzung unvermeidlich ist und demnach stets Zersetzung eintritt. Eine 13%ige schwach alkalische Lösung wird z. B.

nur bis auf $^1/_3$ ihres Volumens eingedampft; es scheidet sich während des Eindampfens und beim Abkühlen ein dicker Kristallbrei ab.

Das Eindampfen von Hydrosulfitlösungen ohne Vakuum in einer indifferenten Gasatmosphäre bildet weiter den Gegenstand des

D.R.P. 223260, Kl. 12 i, vom 15. Januar 1908 (ausgegeben am 20. Juni 1910) der chemischen Fabrik Flörsheim Dr. H. Nördlinger in Flörsheim a. M.: Verfahren zur Konzentration von Lösungen der Salze der hydroschwefligen Säure.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Konzentration von Lösungen der Salze der hydroschwefligen Säure, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrigen Lösungen der Salze bei Temperaturen gegen 50° mit einem Strom nicht zersetzend wirkender Gase behandelt werden.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß den Lösungen der Salze ein Zusatz von Kohlenwasserstoffen oder ähnliche indifferenten, bei der Arbeitstemperatur flüssigen und von den Salzen leicht trennbaren Stoffen gegeben wird, zum Zwecke, die konzentrierten Lösungen und die Kristalle dauernd vor Einwirkung der Luft zu schützen.

Hierher gehört auch das

D.R.P. 207593, Kl. 12 i, vom 6. November 1907 (ausgegeben am 6. März 1909) der B.A.-u.S.-F.: Verfahren zur Darstellung haltbarer, wasserfreier Hydrosulfite. (Zusatz zum Patent 200291 vom 16. November 1906).

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 200291 (Zusatz zum Patent 171991) geschützten Verfahrens zur Darstellung haltbarer wasserfreier Hydrosulfite, darin bestehend, daß man die Lösungen von Hydrosulfiten oder die kristallwasserhaltigen Hydrosulfite hier unter Durchleiten von Ammoniakgas eindampft, zweckmäßig unter Anwendung eines genügenden Vakuums.

Das Eindampfen im Vakuum wird wesentlich günstiger, wenn man während dieses Prozesses Ammoniak durch die Lösung leitet. Man kann dann allerdings nicht bei sehr starkem Vakuum eindampfen, kann dafür aber bis zur Entwässerungstemperatur des Hydrats hinaufgehen und erhält als Trockenrückstand wasserfreies Natriumhydrosulfit. Dieses Patent bildet also den Uebergang zu den Entwässerungspatenten.

ζ) Entwässern des Hydrosulfithydrats und direkte Abscheidung des wasserfreien Salzes aus seiner wäßrigen Lösung.

Das Hydrosulfithydrat ist bekanntlich außerordentlich leicht zersetzlich. Die Ueberführung dieses Hydrats in eine beständige Form war daher ein technisch sehr wichtiges Problem. Zunächst wurden Verfahren ersonnen, die das Hydrat selbst haltbar zu machen suchten, und erst später solche, die seine Entwässerung herbeiführten.

D.R.P. 133040, Kl. 12 i, vom 11. Januar 1900 (ausgegeben am 17. August 1903) der B. A.- u. S.-F.: Verfahren zur Darstellung von Salzen der hydroschwefligen Säure in fester Form. (Zusatz zu dem Patent 112483 vom 24. Mai 1899.)

Patentanspruch: Das durch Patent 112483 geschützte Verfahren zur Darstellung von festen Hydrosulfiten, dahin weiter ausgebildet, daß man die nach diesem Verfahren oder nach den Verfahren der Zusatzpatente 125303 und 144632 erhältlichen feuchten Hydrosulfite durch Waschen mit rasch verdampfenden, sich mit Wasser leicht mischenden Flüssigkeiten, wie Alkoholen, Aceton und eventuell noch Aether in trockene haltbare Formen überführt.

Nach diesem Verfahren wird das an dem Hydratkuchen mechanisch anhaftende Wasser durch Waschen mit rasch verdampfenden, mit Wasser leicht mischbaren Flüssigkeiten, wie z. B. Alkoholen, Acetonen usf. und eventuell noch mit Aether entfernt. Dies Verfahren kann natürlich nur zu einer sehr geringen Haltbarkeit des Präparates führen.

D.R.P. 144281, Kl. 12 i, vom 6. Juli 1901 (ausgegeben am 12. Oktober 1903) der Höchster Farbwerke: Verfahren zur Darstellung eines haltbaren, festen Hydrosulfitpräparates.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines haltbaren, festen Hydrosulfitpräparates, darin bestehend, daß man der Hydrosulfitlösung vor Abscheidung des Hydrosulfits oder dem bereits abgeschiedenen Hydrosulfit Zinkstaub zumischt.

Die festen Hydrosulfitpräparate (in erster Linie Hydrat) erleiden auch in verschlossenen Gefäßen allmählich eine innere Zersetzung in Thiosulfat und Pyrosulfit. Diese Zersetzung wird nun sehr zurückgehalten durch Zusatz geringer Mengen von Zinkstaub. Dies dürfte

wohl so zu erklären sein, daß die bei der inneren Zersetzung aus Pyrosulfit und stets vorhandenem Wasser gebildete schweflige Säure, die sehr schädlich auf Hydrosulfit wirkt, sich mit dem Zinkstaub zu Zinkhydrosulfit umsetzt. Natürlich war auch dieses Verfahren keine Lösung des Problems.

D.R.P. 138093, Kl. 12 i, vom 20. Oktober 1900 (ausgegeben am 8. Januar 1903) der B. A.-u. S.-F.: Verfahren zum Haltbarmachen von festen Hydrosulfiten.

Patentanspruch: Verfahren zum Haltbarmachen von festen Hydrosulfiten, dadurch gekennzeichnet, daß die aus ihren Lösungen abgeschiedenen festen Salze durch Waschen mittels mit Wasser mischbarer Flüssigkeiten, z. B. Alkoholen, Ketonen usw., zunächst von ihren Mutterlaugen befreit werden und darauf mit diesen möglichst wasserfreien Flüssigkeiten oder mit anderen mit diesen wieder mischbaren Flüssigkeiten, welche die Produkte der inneren Zersetzung der Hydrosulfite, vor allem Thiosulfate, nicht merklich lösen (z. B. Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Benzin usw.), benetzt, bzw. zu einer Paste angeteigt werden.

Da die innere Zersetzung des Hydrats zu Thiosulfat und Pyrosulfit in wäßriger Lösung viel rascher vor sich geht als in fester Phase, so wird eine Verdrängung der Mutterlauge durch solche Flüssigkeiten, wie Ketone oder Alkohole, welche die Produkte der inneren Zersetzung nicht aufzulösen vermögen, also nach dem Massenwirkungsgesetz die Reaktion zum Stillstand bringen, vorteilhaft sein.

Eine definitive Lösung des Problems der Haltbarmachung des Hydrosulfithydrats bedeutet aber erst seine Ueberführung in das entwässerte Salz.

Wenn man das Hydrosulfithydrat durch Erhitzen im Vakuum oder in einem Strom von inerten Gasen seines Kristallwassers beraubt, so tritt dabei keine Umwandlung in eine neue Kristallform ein, sondern die Kristalle lassen das Kristallwasser unmittelbar aus sich heraustreten und verwittern. Die auf diese Weise erhaltenen trockenen Hydrosulfite haben infolge ihrer feinpulvrigen Beschaffenheit eine sehr große Oberfläche und sind daher verhältnismäßig leicht durch den Luftsauerstoff oxydierbar.

Einen nicht sehr vollkommenen Entwässerungsprozeß bedeutet ein Verfahren nach

D.R.P. 138315, Kl. 12 i, vom 20. Oktober 1900 (ausgegeben am 13. Januar 1903) der B. A.- u. S.-F.: Verfahren zur Haltbarmachung von festen Hydrosulfiten.

Patentanspruch: Verfahren zum Haltbarmachen von festen Hydrosulfiten, dadurch gekennzeichnet, daß die aus ihren Lösungen ausgefällten oder ausgesalzenen Hydrosulfite nach dem Abpressen bzw. Absaugen direkt oder erst nach Verdrängung der Mutterlauge durch mit Wasser mischbare Flüssigkeiten, z. B. Alkohol, Ketone, und eventuell Nachwaschung mit Aether usw. entweder a) im Vakuum über wasserentziehenden Mitteln von dem anhaftenden Wasser bzw. Waschmittel befreit sowie völlig wasserfrei gemacht werden und nach Erreichung dieses Zustandes das Vakuum durch Einströmenlassen von inerten Gasen, welche keinen freien Sauerstoff enthalten, aufgehoben wird, oder daß dieselben b) in der noch mutterlauge- oder waschmittelfeuchten Form in einem Strom von trockenen inerten Gasen, welche keinen freien Sauerstoff enthalten, bis zum Verluste des Kristallwassers getrocknet werden.

Nachdem aus dem Hydrat das mechanisch anhaftende Wasser durch Waschen mit z. B. Alkohol verdrängt worden ist, wird im Vakuum getrocknet (bei gewöhnlicher Temperatur) und dann ein inertes Gas hinzutreten gelassen. Die Trocknung im Vakuum bei Zimmertemperatur wird über Schwefelsäure oder anderen wasserentziehenden Mitteln erreicht. Die Trocknung soll auch durch lang andauerndes Ueberleiten von trockenem, sauerstofffreiem Stickstoff über das Hydrat bis zum völligen Verlust des Kristallwassers erfolgen.

D.R.P. 237164, Kl. 12 i, vom 10. Dezember 1909 (ausgegeben am 29. Juli 1911) der B. A.- u. S.-F.: Verfahren zur Darstellung wasserfreier Hydrosulfite.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung wasserfreier Hydrosulfite durch Trocknen im Vakuum, darin bestehend, daß man nach erfolgter Entwässerung das Vakuum durch getrocknete Luft oder andere getrocknete sauerstoffhaltige Gase aufhebt.

Man trocknet z. B. eine alkoholische Paste von Natriumhydrosulfithydrat im Vakuum bei 100°, wodurch man ein feines Pulver erhält, das sich bei Aufhebung des Vakuums mit feuchter Luft leicht oxydiert, nicht aber bei Zutritt von getrockneter Luft.

D.R.P. 213586, Kl. 12 i, vom 25. Juli 1908 (ausgegeben am 18. September 1909) der Chemischen Fabrik von Heyden A.-G. in

Radebeul bei Dresden: Verfahren zur Herstellung wasserfreier Hydrosulfite.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung wasserfreier Hydrosulfite durch andauerndes Erhitzen von trockenen, kristallwasserenthaltenden Hydrosulfiten im Vakuum oder indifferentem Gasstrom, zweckmäßig auf 80° C. und darüber in der Weise, daß der staubig-trockene Zustand des Salzes während des Trocknungsprozesses dauernd gewahrt bleibt.

Nach diesem Verfahren wird das trockene Hydrosulfithydrat durch Erhitzen auf etwa 100° bei hohem Vakuum ohne jede Zersetzung entwässert, wobei es wesentlich ist, daß das entweichende Wasser fortwährend durch das Vakuum entfernt wird und der staubig-trockene Zustand des Salzes während der ganzen Entwässerung dauernd gewahrt bleibt.

Der Uebelstand der leichten Oxydierbarkeit des feinen Pulvers wird behoben durch das

D.R.P. 220718, Kl. 12i, vom 5. Dezember 1908 (ausgegeben am 8. April 1910) der B. A.- u. S.-F.: Verfahren zur Darstellung von haltbarem kristallwasserfreiem Hydrosulfitpräparat.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von haltbarem kristallwasserfreiem Hydrosulfitpräparat, dadurch gekennzeichnet, daß man das durch Trocknen von kristallwasserhaltigem Natriumhydrosulfit erhältliche wasserfreie Produkt mit wasserfreien oder nahezu wasserfreien Basen oder basisch wirkenden Salzen versetzt, oder daß man Basen oder basisch wirkende Salze dem kristallwasserhaltigen Natriumhydrosulfit vor dem Trocknen oder während desselben beimischt.

Auch im trockenen Zustande bilden also beigemischte Basen ein vortreffliches Konservierungsmittel.

Eine Konservierung des im Vakuum entwässerten feinen Hydrosulfitpulvers kann man auch durch eine partielle, absichtliche Zersetzung des Salzes bei der Trocknung erreichen nach

D.R.P. 237165, Kl. 12i, vom 28. Dezember 1909 (ausgegeben am 29. Juli 1911) der B. A.- u. S.-F.: Verfahren zur Darstellung von haltbaren kristallwasserfreien Hydrosulfiten. (Zusatz zum Patent 220718 vom 5. Dezember 1908.)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 220718 geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß man hier die

Trocknung des kristallwasserhaltigen Natriumhydrosulfits derart leitet, daß ein Teil des Hydrosulfits sich zersetzt.

Die bei der Zersetzung des Hydrosulfits entstehenden Salze schützen offenbar den übrigen Teil des feinen Hydrosulfitpulvers vor der Einwirkung der Luft. Es genügt eine Zersetzung von 8—10%.

Man arbeitet bei der Trocknung in nicht sehr hohem Vakuum (dann tritt teilweise Zersetzung ein) oder man leitet einen hoch erhitzten inerten Gasstrom einige Zeit über das Pulver.

Die Umwandlung des feinverteilten Verwitterungsproduktes in eine luftbeständige Modifikation wird auch dadurch erzielt, daß man es mit heißem Alkohol oder heißer Salzlösung digeriert nach

D.R.P. 226220, Kl. 12 i, vom 17. Dezember 1908 (ausgegeben am 26. September 1910) der B. A.- u. S.-F.: Verfahren zur Darstellung von haltbarem kristallwasserfreiem Hydrosulfitpräparat. (Zusatz zum Patent 220718 vom 5. Dezember 1908.)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 220718 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man das durch Trocknen von kristallwasserhaltigem Natriumhydrosulfit erhältliche wasserfreie Produkt hier bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur mit organischen Flüssigkeiten, oder aber bei höheren Temperaturen mit wäßrigen Lösungen von Salzen oder anderen Substanzen, welche Hydrosulfite nicht verändern, jeweils mit oder ohne Zusatz von zum Verbleiben im Endprodukt bestimmten indifferenten Zusätzen behandelt und die betreffende Flüssigkeit bzw. das Lösungsmittel wieder entfernt.

Bei den nun folgenden Verfahren kann man entweder so arbeiten, daß man das Hydrat entwässert, oder so, daß man direkt das wasserfreie Salz aus der Lösung abscheidet.

Das zeitlich erste Patent, nach welchem eine wirklich dauerhafte Entwässerung des Hydrats gelingt und das auch fabrikatorische Verwendung gefunden hat, ist das

D.R.P. 160529, Kl. 12 i, vom 4. März 1904 (ausgegeben am 18. Mai 1905) der B. A.- u. S.-F.: Verfahren zur Darstellung von haltbaren trockenen Hydrosulfiten.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von haltbaren trockenen Hydrosulfiten, darin bestehend, daß man die Salze der hydroschwefligen Säure in der Hitze mit Flüssigkeiten oder den Dämpfen von Flüssigkeiten, welche Wasser aufzunehmen bzw. zu entziehen ver-

mögen, wie Alkoholen, Ketonen oder Estern, zweckmäßig unter dauernder Entwässerung dieser Flüssigkeiten oder ihrer Dämpfe behandelt und sodann trocknet.

Nach dem vorliegenden Patent wird das Hydrosulfithydrat oberhalb seiner Entwässerungstemperatur mit wasserentziehenden Flüssigkeiten, wie z. B. Methyl- oder Aethylalkohol und Aceton, behandelt und das erhaltene Produkt dann getrocknet. Es ist dabei vorteilhaft, den Flüssigkeiten fortwährend das Wasser durch Trockenmittel, wie z. B. gebrannten Kalk, Chlorcalcium usf., zu entziehen. Man gelangt auf diese Weise zu nahezu 100%igen Hydrosulfiten von feinpulvriger Beschaffenheit. Praktisch führt man das Verfahren am besten in der Weise durch, daß man das Hydrat z. B. in einem Soxhletschen Apparat mit der siedenden Entwässerungsflüssigkeit extrahiert und sie durch ein Trockenmittel dauernd wasserfrei hält. Nach der Extraktion wird das Produkt bei 60—80° im Vakuum getrocknet.

Nach Beispiel I des Patentes werden 70 kg einer alkoholischen Hydratpaste, welche 60% Hydrosulfit enthält, mit Aethylalkohol 4—6 Stunden lang siedend extrahiert. Bei Anwendung von 50 kg Methylalkohol wird derselbe mit 20—30 kg gebranntem Kalk dauernd wasserfrei gehalten. Nach dem Trocknen im Vakuum erhält man ein 96—98%iges Hydrosulfit. In analoger Weise kann man Kaliumhydrosulfit und Zinkhydrosulfit entwässern.

D.R.P. 162912, Kl. 12 i, vom 6. September 1904 (ausgegeben am 25. September 1905) der B. A.- u. S.-F.: Verfahren zur Darstellung von haltbaren trockenen Hydrosulfiten. (Zusatz zum Patent 160529 vom 4. März 1904.)

Patentanspruch: Abänderung des Verfahrens gemäß Patent 160529 zur Darstellung von haltbaren trockenen Hydrosulfiten, darin bestehend, daß man die Salze der hydroschwefligen Säure statt wie bei dem Verfahren des Hauptpatentes in isolierter Form hier in Lösung mit solchen Flüssigkeiten in der Hitze behandelt, welche Wasser aufzunehmen bzw. zu entziehen vermögen, wie Alkoholen, Ketonen oder Estern.

Man kann auch aus wäßrigen Hydrosulfitlösungen direkt kristallwasserfreie Hydrosulfite mit Alkoholen, Ketonen usf. abscheiden, wenn man die Hydrosulfitlaugen mit diesen Flüssigkeiten oberhalb der Entwässerungstemperatur der Hydrosulfite mischt und gleichzeitig dafür Sorge trägt, daß der Gehalt der Mischung an Entwässerungsmittel

nach dem Zusatz der wäßrigen Hydrosulfitlösung nicht zu sehr herabsinkt. Im gegenteiligen Falle scheidet sich das Hydrosulfit nicht ab. Man kann auf diese Weise das Fällen und Entwässern zu einer Operation vereinigen. Man läßt z. B. in 3 Volumina 95%igen Alkohol bei 70° 1 Volumen konzentrierte Hydrosulfitlösung einfließen und erhitzt noch ½ Stunde. Es scheidet sich sofort beim Mischen das wasserfreie Salz ab.

An die Entwässerung des Hydrats mit Alkohol schließt sich ein Verfahren der Entwässerung bei gewöhnlicher Temperatur, das aber nicht zur Abscheidung wasserfreien Salzes aus wäßriger Lösung ausgestaltet werden kann, nämlich die mit Alkoholat des

D.R.P. 227779, Kl. 12 i, vom 27. November 1909 (ausgegeben am 28. Oktober 1910) der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel: Verfahren zur Darstellung wasserfreier Hydrosulfite.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung wasserfreier Hydrosulfite durch Entwässerung der kristallwasserhaltigen Salze, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwässerung mit Alkoholat vorgenommen wird.

Man löst z. B. 15 Teile Na in 300 Teilen absolutem Alkohol und trägt in den erhaltenen Brei von Aethylat und Alkohol 60 Teile kristallwasserhaltiges Hydrosulfit ein. Die Umsetzung nach

$$Na_2S_2O_4 . 2H_2O + 2C_2H_5ONa = Na_2S_2O_4 + 2NaOH + 2C_2H_5OH$$

geht augenblicklich vor sich. Man filtriert, wäscht mit Alkohol und Aether und trocknet bei 40—45°.

D.R.P. 171362, Kl. 12 i, vom 19. August 1904 (ausgegeben am 21. Mai 1906) der B. A.- u. S.-F.: Verfahren zur Darstellung haltbarer Hydrosulfite.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von haltbaren kristallwasserfreien Hydrosulfiten, dadurch gekennzeichnet, daß man die kristallwasserhaltigen Salze der hydroschwefligen Säure in fester Form oder als Pasten mit hochprozentiger Alkalilauge bzw. festem Aetzalkali, zweckmäßig bei höherer Temperatur, behandelt, die Mutterlauge tunlichst entfernt, dann eventuell noch das erhaltene Produkt direkt oder nach entsprechendem Nachwaschen trocknet oder mit gegen das wasserfreie Hydrosulfit indifferenten Mitteln, wie Alkohol, Glyzerin, Alkalilauge zu einer Paste anteigt.

Wenn man den Hydratkuchen mit starker Alkalilauge oder mit festem Aetzkali bei gewöhnlicher bzw. bei erhöhter Temperatur verrührt, so entzieht die konzentrierte Alkalilauge dem Hydrosulfit das Kristallwasser, und man kann dann die Pasten entweder direkt oder nach starkem Absaugen und Trocknen im Vakuum verwenden. Man erhält so in hoher Ausbeute ein trockenes, kristallwasserfreies Hydrosulfit von nahezu 100%. Man verrührt z. B. 100 kg des Hydrats mit etwa 30 kg Natronlauge von 40° Bé bei 40—50° C.

D.R.P. 171363, Kl. 12 i, vom 23. September 1904 (ausgegeben am 21. Mai 1906) der B. A.- u. S.-F.: Verfahren zur Darstellung haltbarer Hydrosulfite. (Zusatz zum Patent 171362 vom 19. August 1904.)

Patentanspruch: Abänderung des Verfahrens des Patentes 171362 zur Darstellung haltbarer kristallwasserfreier Hydrosulfite, darin bestehend, daß man an Stelle der festen kristallwasserhaltigen Salze der hydroschwefligen Säure konzentrierte Lösungen dieser Salze in Gegenwart oder Abwesenheit von Alkoholen bei höherer Temperatur mit hochprozentiger Alkalilauge behandelt.

An Stelle des Hydrosulfithydrats kann man auch konzentrierte wäßrige Hydrosulfitlösungen verwenden, wenn man die Lösungen unter Rühren in konzentrierte erwärmte Natronlauge einfließen läßt. Es fällt sofort das wasserfreie Salz als feinkörniges Pulver zu Boden. In 130 Liter Natronlauge von 40° Bé läßt man z. B. bei ca. 50° unter gutem Rühren 100 Liter konzentrierte Hydrosulfitlösung einfließen[1]).

D.R.P. 189088, Kl. 12 i, vom 21. September 1906 (ausgegeben am 4. September 1907) der B. A.- u. S.-F.: Verfahren zur Darstellung haltbarer Hydrosulfite. (Zusatz zum Patent 171362 vom 19. August 1904.)

Patentanspruch: Abänderung des durch das Patent 171363 (Zusatz zum Patent 171362) geschützten Verfahrens zur Darstellung haltbarer kristallwasserfreier Hydrosulfite, darin bestehend, daß man Hydrosulfitlösungen ohne Anwendung höherer Temperatur mit Aetz-

[1]) Statt der Aetzalkalien kann auch Ammoniak verwendet werden, indem z. B. bei längerem Durchleiten dieses Gases durch eine wäßrige Paste des Hydrosulfithydrates bei ca. 40° Entwässerung eintritt. Franz. Pat. 12044, Zusatz zum Franz. Pat. 341718, publiziert 23. Juni 1910 der B. A.- u. S.-F. (Siehe Färb.-Ztg. 1910, S. 48.)

alkalien in fester oder gelöster Form in der Weise aussalzt, daß die Konzentration der entstehenden Alkalilauge unter etwa 25% nicht wesentlich herabsinkt.

Versetzt man eine konzentrierte Hydrosulfitlösung bei gewöhnlicher Temperatur mit sehr konzentriertem Aetzalkali und sorgt dafür, daß auch nach der Mischung bei 20° C. noch etwa 30% Alkali vorhanden sind, so fällt das Hydrosulfit sofort in kristallwasserfreier Form aus.

D.R.P. 172929, Kl. 12i, vom 4. April 1905 (ausgegeben am 18. Juni 1906) der B. A.- u. S.-F.: Verfahren zur Darstellung haltbarer Hydrosulfite. (Zusatz zum Patent 171362 vom 19. August 1904.)

Patentanspruch: Abänderung des Verfahrens des Patentes 171362 zur Darstellung haltbarer kristallwasserfreier Hydrosulfite, darin bestehend, daß man an Stelle der festen kristallwasserhaltigen Hydrosulfite hier kristallwasserfreie Zinkhydrosulfite oder Zinkalkalihydrosulfite bei gewöhnlicher, zweckmäßig aber bei erhöhter Temperatur mit starker Alkalilauge behandelt.

Nach diesem Verfahren kann man kristallwasserfreies Zinkhydrosulfit mit Hilfe von starker Natronlauge direkt in kristallwasserfreies Natriumhydrosulfit überführen. Man trägt z. B. 10 kg Zinkhydrosulfit in 40 kg Natronlauge von 40° Bé bei einer Temperatur von 20—25° C. ein. Nach 4stündigem Rühren wird abgenutscht, mit Alkohol nachgewaschen und das kristallwasserfreie Salz getrocknet. Ein außerordentlich elegantes und fabrikatorisch sehr wichtiges Verfahren stellt dar die Entwässerung nach

D.R.P. 171991, Kl. 12i, vom 2. April 1905 (ausgegeben am 18. Juni 1906) der B. A.- u. S.-F.: Verfahren zur Darstellung haltbarer wasserfreier Hydrosulfite.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung haltbarer wasserfreier Hydrosulfite, darin bestehend, daß man wasserhaltige Hydrosulfite in abgeschiedener oder gelöster Form mit zum Aussalzen oder Fällen von Hydrosulfiten geeigneten festen bzw. gelösten Salzen (wie Kochsalz, Chlorcalcium usw.) einige Zeit in der Wärme behandelt, heiß filtriert und in bekannter Weise weiter verarbeitet.

2. Abänderung des unter 1 beanspruchten Verfahrens, darin bestehend, daß man die wasserhaltigen Hydrosulfite direkt in ihren Abscheidungsmutterlaugen mit oder ohne Zusatz der in Anspruch 1 vor-

gesehenen Aussalz- bzw. Fällungsmittel einige Zeit in der Wärme behandelt und nach Anspruch 1 weiter verarbeitet.

Nach diesem Verfahren sättigt man bei etwa 50—70° heiße Hydrosulfitlösung mit Kochsalz. Hierbei fällt das Hydrosulfit je nach der Konzentration der Lösung und Menge des Kochsalzes entweder direkt in wasserfreier Form als schweres sandiges Pulver aus, oder es wird zunächst Hydrosulfithydrat in prismatischen Kristallen ausgesalzen, welche sich dann bei fortgesetztem Erhitzen in Gegenwart der Mutterlauge eventuell unter Zusatz einer weiteren Menge Kochsalz nach kurzer Zeit — meist plötzlich — in das schwere sandige Pulver des wasserfreien Hydrosulfits verwandeln. Dann wird heiß filtriert, mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man kann auch festes Hydrosulfithydrat durch Erwärmen unter gesättigter Kochsalzlösung auf 50—70° in das sandige Pulver verwandeln. Das so hergestellte wasserfreie Natriumhydrosulfit ist ein glänzendes hartes Kristallpulver, welches nahezu 100%ig ist und vermöge seiner derben Struktur außerordentlich unempfindlich gegen Luft ist. Dieses Verfahren ist aus diesem Grunde für die Fabrikation ungemein wichtig. Man erwärmt beispielsweise 2000 Volumteile konzentrierter Hydrosulfitlösung auf 50—70° und trägt unter Rühren 510 Teile Kochsalz ein.

D.R.P. 188139, Kl. 12i, vom 30. Juli 1905 (ausgegeben am 4. September 1907) der B. A.- u. S.-F.: Verfahren zur Darstellung haltbarer wasserfreier Hydrosulfite. (Zusatz zum Patent 171991 vom 2. April 1905.)

Patentanspruch: Abänderung des in Patent 171991 geschützten Verfahrens zur Darstellung haltbarer wasserfreier Hydrosulfite aus wasserhaltigen Hydrosulfiten durch Erhitzen derselben bei Gegenwart von Mutterlauge oder anderen Salzlösungen, darin bestehend, daß man hier kristallwasserhaltiges Natriumhydrosulfit für sich oder unter Zusatz indifferenter wasserunlöslicher und nicht wasserentziehend wirkender Flüssigkeiten auf etwa 50—70° erhitzt.

Nach diesem Patentverfahren, das an Güte das vorstehende nicht erreicht, kann man das Hydrat auch ohne Kochsalzlösung durch kurzes Erhitzen auf 60—70° unter Umrühren entwässern. Den entstandenen Brei kann man absaugen und im Vakuum trocknen. Man kann zur leichteren Temperaturausgleichung zwischen Gefäßwand und dem Kristallbrei wasserunlösliche Flüssigkeiten, wie Xylol, Toluol, Benzol, die aber nicht wasserentziehend wirken, anwenden.

D.R.P. 200291, Kl. 12i, vom 16. November 1906 (ausgegeben am 11. Juli 1908) der B. A.- u. S.-F.: Verfahren zur Darstellung haltbarer wasserfreier Hydrosulfite. (Zusatz zum Patent 171991 vom 2. April 1905.)

Patentansprüche: 1. Abänderung des Verfahrens des Patentes 171991 zur Darstellung haltbarer wasserfreier Hydrosulfite aus wasserhaltigen Hydrosulfiten durch Erhitzen derselben bei Gegenwart von Mutterlauge oder anderen Salzlösungen, darin bestehend, daß man Natriumhydrosulfit in Form von Hydratpreßkuchen oder Hydratbrei oder in Form von Lösung in kleinen Mengen kontinuierlich auf eine über die Verdampfungstemperatur des Wassers erhitzte Heizfläche aufbringt und dabei durch kurzes Erhitzen das Wasser möglichst rasch zur Verdampfung bringt, und zwar ohne oder mit Anwendung von vermindertem Druck.

2. Ausführungsform des unter 1 beschriebenen Verfahrens, darin bestehend, daß man kohlehydrathaltige Hydrosulfite zur Anwendung bringt.

Läßt man Hydrosulfithydrat in dünner Schicht auf eine über 100° geheizte hohle Platte tropfen, so wird die Masse augenblicklich breiig weißlich. Das Kristallwasser tritt aus, bevor sich das Hydrosulfithydrat zersetzt. Um das trockene feine Hydrosulfitpulver bei der hohen Temperatur vor der Lufteinwirkung zu schützen, ist ein Zusatz von Gummi- oder Stärkelösung und dergleichen vorteilhaft.

Endlich gehören noch in diesen Abschnitt einige Patente, nach welchen das wasserfreie Hydrosulfit oberhalb der Entwässerungstemperatur des Hydrats synthetisch aus Sulfoxylat, mit dem man wegen seiner größeren Luftbeständigkeit oft angenehmer operieren kann als mit Hydrosulfithydrat, und Sulfit hergestellt wird.

D.R.P. 235835, Kl. 12i, vom 4. Juni 1909 (ausgegeben am 24. Juni 1911) der B. A.- u. S.-F.: Verfahren zur Darstellung haltbarer wasserfreier Hydrosulfite. (Zusatz zum Patent 171991 vom 2. April 1905.)

Patentanspruch: Abänderung des im Patent 171991 geschützten Verfahrens zur Darstellung haltbarer, wasserfreier Hydrosulfite unter Bildung des Hydrosulfits aus Natriumbisulfit und Formaldehydnatriumsulfoxylat, dadurch gekennzeichnet, daß konzentrierte Lösungen von Natriumbisulfit und Formaldehydnatriumsulfoxylat bei einer 50° übersteigenden Temperatur in Gegenwart von Kochsalz vermischt werden.

Bei diesem Verfahren wird das Hydrosulfit in statu nascendi, ohne sich mit dem Wasser zu verbinden, aus der Lösung ausgeschieden.

D.R.P. 235310, Kl. 12i vom 24. September 1910 (ausgegeben am 8. Juni 1911) der Chemischen Fabrik von Heyden A.-G.: Verfahren zur direkten Herstellung von wasserfreien Hydrosulfiten,

dadurch gekennzeichnet, daß man nitrilomethylensulfoxylsaure Salze (siehe weiter unten) mit Bisulfiten oder Metasulfiten bei Temperaturen behandelt, die oberhalb der Entwässerungstemperatur der betreffenden Hydrosulfite liegen, zweckmäßig unter Zusatz von so viel alkalisch-reagierenden Substanzen, daß der Eintritt saurer Reaktion vermieden wird.

Statt der Formaldehydsulfoxylate kann man auch die Acetonsulfoxylate verwenden.

D.R.P. Anm. C 19286, Kl. 12i (eingereicht am 16. Juni 1910, ausgelegt am 15. Dezember 1910) der Chemischen Fabrik von Heyden A.-G.: Verfahren zur Herstellung von wasserfreiem Hydrosulfit.

Patentanspruch: Es werden Acetonsulfoxylate mit Bisulfit oberhalb der Entwässerungstemperatur behandelt, so daß synthetisch Hydrosulfit entsteht.

D.R.P. Anm. C 19637, Kl. 12i (eingereicht am 27. Februar 1910, ausgelegt am 27. Februar 1911) der Chemischen Fabrik von Heyden A.-G.: Verfahren zur Herstellung von wasserfreiem Hydrosulfit. (Zusatz zur Anm. C 19286.)

Patentanspruch: Das Verfahren der Hauptanmeldung wird dahin abgeändert, daß erstens acetonsulfoxylsaure Alkalien mit Bisulfiten in Abwesenheit fremder Salze behandelt werden, zweitens die Menge Bisulfit sowohl beim Arbeiten in Gegenwart wie in Abwesenheit fremder Salze gegenüber der Hauptanmeldung eingeschränkt wird.

D.R.P. Anm. C 20342, Kl. 12i (eingereicht am 10. Februar 1911, ausgelegt am 24. August 1911) der Chemischen Fabrik von Heyden A.-G.: Verfahren zur Herstellung von wasserfreien Hydrosulfiten. (Zusatz zur Anm. C 19286.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von wasserfreien Hydrosulfiten nach den Patentanmeldungen C 19286 und C 19637,

Kl. 12 i, dadurch gekennzeichnet, daß man Acetonsulfoxylate und Bisulfite bei Gegenwart von so wenig Wasser erhitzt, daß die Bildung von Mutterlauge vermieden oder gegenüber dem Verfahren der genannten Anmeldungen wesentlich eingeschränkt wird.

Man erhält nach diesem Verfahren ein feuchtes Pulver von kristallwasserfreiem Hydrosulfit, von dem die anhaftende Feuchtigkeit auf verschiedene Weise entfernt wird.

Es sollen nun die technischen Verfahren zur Herstellung der hydroschwefligsauren Salze anderer Metalle als Natrium besprochen werden. Doch ist zu betonen, daß keines dieser Salze an Wichtigkeit das Natriumsalz erreicht. Dies hat darin seinen Grund, daß bei der Verwendung des Hydrosulfits in der Druckerei und Färberei die anderen Metalle mit den Farbstoffen leicht unerwünschte, schwerlösliche Verbindungen (Lacke) bilden.

2. Hydrosulfite der alkalischen Erden.

D.R.P. 125207, Kl. 12 i, vom 2. Juli 1899 (ausgegeben am 22. Oktober 1901) des Dr. Albert R. Frank in Charlottenburg: Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydrosulfiten der alkalischen Erden und des Magnesiums.

Patentanspruch: Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydrosulfiten der Erdalkalien und des Magnesiums, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kathodenflüssigkeit derart konzentrierte Lösungen der Bisulfite der alkalischen Erden und des Magnesiums anwendet, daß sich die entstandenen Hydrosulfite während der Elektrolyse in fester Form ausscheiden.

Nach diesem Verfahren wird durch Elektrolyse einer Calciumbisulfitlauge, welche 55 g SO_2 pro Liter in der Form von Calciumbisulfit enthält, mit einem Strom von 2 Amp. durch 8 Stunden schwerlösliches Calciumhydrosulfit erzeugt, das sich im Laufe der Elektrolyse abscheidet. Die Stromausbeute beträgt 63,3 %, während 37,5 % der schwefligen Säure in Hydrosulfit umgewandelt werden. Vgl. auch diesen Teil S. 68.

D.R.P. 213587, Kl. 12 i, vom 9. November 1905 (ausgegeben am 16. September 1909) der B. A.- u. S.-F.: Verfahren zur Darstellung haltbarer Calciumhydrosulfitpräparate.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung haltbarer Calciumhydrosulfitpräparate, darin bestehend, daß man zu Calciumhydrosulfit

in trockener Form oder in Gegenwart von wasserfreien Flüssigkeiten Oxyde der Erdalkalien zumischt und die genannten Flüssigkeiten eventuell verdampft.

Nach diesem Verfahren wird das aus seinen Lösungen ausgefällte Calciumhydrosulfit zur Entfernung des Wassers mit Alkohol gewaschen und die alkoholische Paste mit gebranntem Kalk verrührt. Sodann wird das Produkt im Vakuum bei erhöhter Temperatur getrocknet. Die Menge des zugesetzten Erdalkalioxyds soll nicht weniger als 5—10% betragen. Man erhält so ein trockenes, sehr haltbares Pulver.

D.R.P. 113949, Kl. 12 i, vom 5. November 1898 (ausgegeben am 6. September 1900) des Dr. J. Großmann in Manchester: Verfahren zur Darstellung von schwerlöslichen bzw. unlöslichen Hydrosulfiten.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von schwerlöslichen bzw. unlöslichen Hydrosulfiten, dadurch gekennzeichnet, daß man Sulfite, Bisulfite der alkalischen Erden oder Gemische derselben zu sauren Hydrosulfiten reduziert und durch Fällung mit dem Hydrat der alkalischen Erde (z. B. mit Kalk) die schwerlöslichen normalen Hydrosulfite niederschlägt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Sulfite der schweren Metalle oder Gemische von Sulfiten der schweren Metalle und alkalischen Erden zu sauren Hydrosulfiten reduziert und alsdann Kalkmilch oder ein anderes passendes Hydrat der alkalischen Erden zusetzt, zum Zwecke, schwerlösliche bzw. unlösliche Hydrosulfite der schweren Metalle oder Doppelverbindungen der Hydrosulfite der schweren Metalle und alkalischen Erden auszufällen.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man lösliche neutrale oder schwach alkalische Alkalihydrosulfite mit Chloriden der alkalischen Erden oder schweren Metalle eventuell unter gleichzeitigem Zusatz der entsprechenden Hydrate zersetzt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die in bekannter Weise hergestellte freie hydroschweflige Säure mit dem Hydrat einer alkalischen Erde ausfällt.

Großmann stellt das normale Calciumhydrosulfit resp. Gemenge von Zink- und Calciumhydrosulfit in der Weise her, daß er die bei der Einwirkung von Zink auf Bisulfit entstehenden Rohlaugen zunächst neutralisiert und dann mit Aetzkalk versetzt. Bei der Einwirkung des Zinks auf das Bisulfit scheiden sich bekanntlich schwerlösliche Zinksalze ab. Wird von diesen abfiltriert und erst nach der Filtration

der Aetzkalk zugesetzt, so fällt das normale Calciumhydrosulfit aus. Unterläßt man dagegen die Filtration, so erhält man bei Zusatz des Aetzkalks ein Gemenge von Zink und Calciumsalz. Ueber die Irrtümer Großmanns in diesem Patent vgl. S. 74.

3. Zinkhydrosulfit.

Das reine Zinkhydrosulfit ist bekanntlich in Wasser leicht löslich. Es kann dargestellt werden nach dem

D.R.P. 218192, Kl. 12i, vom 4. Januar 1907 (ausgegeben am 22. Januar 1910) der B. A.- u. S.-F.: Verfahren zur Darstellung von festem Zinkhydrosulfit.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von festem Zinkhydrosulfit aus Zinkstaub und schwefliger Säure in Gegenwart von Alkoholen oder anderen Flüssigkeiten, die imstande sind, ein Inlösunggehen von Zinkhydrosulfit ganz oder teilweise zu verhindern, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion zwecks Erzielung eines beständigen Präparates bei Temperaturen über 40° sich vollziehen läßt.

Nach dem Verfahren der B. A.- u. S.-F. leitet man in ein auf 60—70° erhitztes Gemisch von Zinkstaub und Alkohol schweflige Säure. Man erhält dann in nahezu theoretischer Ausbeute ein Produkt, welches im Gegensatz zu den nicht haltbaren Nadeln, welche von Nabl[1]) erhalten wurden, in großen sechsseitigen, durchsichtigen Blättern kristallisiert, die ausgezeichnet an der Luft haltbar sind.

D.R.P. 184564, Kl. 12i, vom 3. Mai 1904 (ausgegeben am 27. Juni 1907) der Chemischen Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer A.-G. in Grünau bei Berlin: Verfahren zur unmittelbaren Herstellung von festem Hydrosulfit.

Patentanspruch: Verfahren zur unmittelbaren Herstellung von festem Zinkhydrosulfit durch Einwirkenlassen von schwefliger Säure auf Zink in Gegenwart einer beschränkten Menge Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß hierbei unter Innehaltung einer Temperatur von ungefähr 45—50° C. immer noch so viel Wasser zur Anwendung gelangt, daß zunächst eine übersättigte Hydrosulfitlösung entsteht, die beim Erkalten zu einer festen Paste erstarrt.

Man kann aus Zinkstaub und schwefliger Säure direkt das reine Zinkhydrosulfit auch in der Weise gewinnen, daß man die beiden

[1]) Monatsh. f. Chem. **20**, 681 (1899).

Komponenten bei Gegenwart von nur sehr wenig Wasser und bei etwa 50° C. aufeinander wirken läßt. Es werden z. B. 104 g Zinkstaub mit 150—200 kg Wasser angerührt und bei etwa 50° schwefliger Säure so lange eingeleitet, bis alles Zink in Lösung ist. Bei Abkühlung auf Zimmertemperatur erstarrt die Masse.

D.R.P. 130403, Kl. 12i, vom 13. März 1901 (ausgegeben am 10. April 1902) der Höchster Farbwerke: Verfahren zur direkten Darstellung von festem, in Wasser schwerlöslichem Hydrosulfit.

Patentanspruch: Verfahren zur direkten Darstellung von festem, in Wasser schwerlöslichem Zinkhydrosulfit, darin bestehend, daß man Sulfite in Gegenwart einer solchen Menge Wasser, daß das Gemenge mehr als 20% an SO_2 enthält, mit Zinkstaub unter Zugabe von Säuren behandelt.

Es handelt sich hier nicht um das reine, leichtlösliche Zinkhydrosulfit, sondern um ein schwerlösliches Zinknatriumhydrosulfit, dessen Zusammensetzung jedoch nicht genau ermittelt ist. Läßt man auf 45 kg Zinkstaub 385 kg Bisulfitlösung von 40° Bé und 252 kg verdünnte Schwefelsäure von 12,4° Bé einwirken, so scheidet sich im Laufe des Prozesses das hellgraue Zinkdoppelsalz ab. Dieses wird mit Alkohol gewaschen und im Vakuum unter Erwärmen getrocknet. Es stellt ein sehr luftbeständiges Präparat dar. Es ist wesentlich, daß bei der Herstellung nicht die ganze, dem Zink äquivalente Menge Säure verwendet wird, sondern ca. ¼ weniger, weil sonst Zersetzung des ausgeschiedenen Hydrosulfits eintritt. Man vgl. auch hierzu Teil I, S. 21 und 22.

D.R.P. 137494, Kl. 12i, vom 6. Juni 1901 (ausgegeben am 24. November 1902) der Höchster Farbwerke: Verfahren zur direkten Darstellung von festem, in Wasser schwerlöslichem Zinkhydrosulfit. (Zusatz zum Patent 130403 vom 13. März 1901.)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 130403 geschützten Verfahrens zur direkten Darstellung von festem, in Wasser schwerlöslichem Zinkhydrosulfit, darin bestehend, daß man Sulfit in Gegenwart einer solchen Menge Wasser, daß das Gemenge weniger als 20% an SO_2 enthält, mit Zinkstaub unter Zugabe von nicht mehr verdünnter Säure, als notwendig ist, um das Alkali des Sulfits zu binden, bei mäßiger Wärme behandelt, so daß sich das schwer-

lösliche Zinkhydrosulfit möglichst vollständig abscheidet und die schädliche Lauge sodann von dem entstandenen Zinkhydrosulfit isoliert.

Läßt man Zink und Mineralsäure auf Bisulfit einwirken, aber stets so, daß etwas weniger als die dem Zink äquivalente Säuremenge genommen wird, so bleibt von dem relativ schwerlöslichen Zinkhydrosulfit um so mehr in Lösung, je verdünnter die Bisulfitlösung ist, anderseits ist aber auch die Zersetzung in der verdünnteren Säure geringer. Die Mengenverhältnisse für verdünnte Bisulfitlösungen bis 15% Gehalt an schwefliger Säure sind in einem Beispiel des Patents angegeben.

D.R.P. 203846, Kl. 12i, vom 23. Mai 1907 (ausgegeben am 30. Oktober 1908) der Elberfelder Farbenfabriken: Verfahren zur Darstellung von festen, haltbaren und leichtlöslichen Verbindungen von Zinkhydrosulfit und Ammoniumsalzen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von festen, haltbaren und leichtlöslichen Verbindungen von Zinkhydrosulfit und Ammoniumsalzen, darin bestehend, daß man Zinkstaub bei Gegenwart einer Säure und eines Ammoniumsalzes auf Alkalibisulfit einwirken läßt.

Setzt man dem Bisulfit vor der Reduktion mit Zinkstaub Chlorammonium zu, so kristallisiert aus der Lösung ein leichtlösliches Doppelsalz (komplexes Salz) von Zinkhydrosulfit und Ammoniumhydrosulfit aus. In 50 Litern 43%iger Bisulfitlösung werden 13½ kg festes Chlorammonium gelöst. Dann werden unter Kühlung 9 kg Zinkstaub und 80 Liter 10%ige Salzsäure eingetragen. Das ausgeschiedene Salz wird filtriert und getrocknet.

D.R.P. 217038, Kl. 12i, vom 21. März 1909 (ausgegeben am 15. Dezember 1909) der Elberfelder Farbenfabriken: Verfahren zur Darstellung eines festen, hochprozentigen Zinkhydrosulfitnatriumsulfitdoppelsalzes.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines festen, hochprozentigen Zinkhydrosulfitnatriumsulfitdoppelsalzes, dadurch gekennzeichnet, daß man Zinkhydrosulfitlösung mit Natriumbisulfit behandelt.

Setzt man zu einer Zinkhydrosulfitlösung festes oder gelöstes Natriumbisulfit hinzu, so gerinnt bei geeigneten Mengenverhältnissen die ganze Masse zu einem festen Kristallbrei. Es bildet sich ein Doppelsalz von der Formel $2ZnS_2O_4 + Na_2SO_3$.

4. Aldehydverbindungen der hydroschwefligen Säure und der Sulfoxylsäure.

Es sollen nunmehr die für den Zeugdruck so außerordentlich wichtigen organischen Derivate des Hydrosulfits besprochen werden. Das grundlegende Patent, das eigentlich von der Manufaktur Zündel in Moskau stammt, ist das

D.R.P. 165280, Kl. 12 o, vom 26. Februar 1903 (ausgegeben am 14. November 1905) der Höchster Farbwerke: Verfahren zur Darstellung haltbarer Doppelverbindungen der hydroschwefligen Säure mit Aldehyden.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung haltbarer Doppelverbindungen der hydroschwefligen Säure mit Aldehyden, darin bestehend, daß man gesättigte Aldehyde in solchen Mengen auf die Salze und Doppelsalze der hydroschwefligen Säure bei Ausschluß oder in Gegenwart von die hydroschweflige Säure freimachenden Säuren einwirken läßt, daß das Produkt in der Kälte Indigolösung nicht reduziert.

2. Abänderung des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß man Bisulfitverbindungen der gesättigten Aldehyde mit Zinkstaub und Bisulfit, wobei der Zinkstaub in einer zur Reduktion des vorhandenen freien und gebundenen Bisulfits ausreichenden Menge angewendet wird, oder mit Zinkstaub und Säuren behandelt.

Setzt man zu Hydrosulfiten Aldehyde, wie Formaldehyd, Acetaldehyd und dergleichen hinzu, so entstehen die haltbaren Aldehydhydrosulfite, die in der Kälte nicht reduzierend einwirken und die man im Vakuum unzersetzt bis zur Trockne eindampfen kann. Diese Hydrosulfitdoppelverbindungen kann man darstellen:

1. indem man von schon gebildeten Hydrosulfiten ausgeht und auf diese Aldehyde in genügender, eventuell auch überschüssiger Menge einwirken läßt, oder

2. indem man auf Bisulfitverbindungen von Aldehyden Zinkstaub und Säuren reagieren läßt.

Zum Beispiel kann man 690 g Natriumhydrosulfit (50 g entsprechen 37 g Indigotin) mit 310 g 40%igem Formaldehyd vermischen. Die Reaktion tritt unter Wärmeentwicklung ein, beim Abkühlen scheidet sich das Formaldehydhydrosulfit aus. In analoger Weise kann man auch Acetaldehyd oder Benzaldehyd anwenden. Man kann aber auch

z. B. zu 580 g Formaldehydbisulfitverbindung, welche durch Vermischen von Bisulfit von 38° Bé mit 40%igem Formaldehyd im Verhältnis von 500 : 260 Teilen gewonnen wurde, 50 g Zinkstaub und 75 g Schwefelsäure hinzugeben. Es scheidet sich ebenfalls Formaldehydhydrosulfit aus.

Bald nach der Entdeckung der Formaldehydhydrosulfite gelang die technisch sehr wichtige Reindarstellung des einen Spaltungsproduktes, das allein reduzierend wirkt, des Formaldehydsulfoxylates.

D.R.P. 165807, Kl. 12o, vom 22. April 1904 (ausgegeben am 11. Dezember 1905) der B. A.-u. S.-F.: Verfahren zur Darstellung von Salzen der Formaldehydsulfoxylsäure.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Salzen der Formaldehydsulfoxylsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man das Einwirkungsprodukt von Formaldehyd auf Hydrosulfite oder die Formaldehydbisulfitverbindungen so lange mit einem Reduktionsmittel behandelt, bis eine Zunahme an Reduktionskraft nicht mehr wahrnehmbar ist.

Nach diesem Patent kann man entweder auf Formaldehydhydrosulfit Zinkstaub und Säure zum Zweck der Reduktion einwirken lassen oder die Formaldehydbisulfitverbindung mit Zink und Säure direkt bis zum Sulfoxylat reduzieren. Löst man z. B. 210 Teile trockenes Hydrosulfit in 190 Teilen 40%igem Formaldehyd und erhitzt mit 85 Teilen Zinkstaub sowie 100 Teilen Essigsäure zum Sieden, so entsteht das Sulfoxylat. Das Zink kann mit Soda entfernt werden. Dampft man die filtrierte Flüssigkeit im Vakuum ein, so erhält man fast reines Natriumsulfoxylatformaldehyd.

Gibt man zu 320 Teilen einer Lösung von Formaldehydbisulfit, hergestellt aus 246 Teilen Natriumbisulfit von 40° Bé und 74 Teilen 40%iger Formaldehydlösung, 75 Teile Eisenfeilspäne, sowie 200 Teile 50%ige Essigsäure und erhitzt zum Kochen, so erhält man ebenfalls Formaldehydsulfoxylat.

D.R.P. 168729, Kl. 12o, vom 22. April 1904 (ausgegeben am 15. März 1906) der B. A.- u. S.-F.: Verfahren zur Darstellung von Salzen der Formaldehydsulfoxylsäure.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Salzen der Formaldehydsulfoxylsäure, darin bestehend, daß man die Einwirkungsprodukte von Formaldehyd auf Hydrosulfite der fraktionierten Kristallisation, Fällung oder Extraktion in bzw. mit Wasser oder besonders

mit Wasser enthaltenden und damit mischbaren Alkoholen unterwirft, wobei eventuell das nebenher gewonnene Formaldehydbisulfit noch gemäß dem Verfahren des Patents 165807 reduziert werden kann.

Die Formaldehydsulfoxylate können aus den Formaldehydhydrosulfiten durch fraktionierte Kristallisation gewonnen werden. Die Löslichkeitsdifferenz zwischen Formaldehydbisulfit und Formaldehydsulfoxylat ist im Methylalkohol besonders groß. Extrahiert man daher das feste Formaldehydhydrosulfit mit Methylalkohol, so geht das Sulfoxylat in Lösung und kann durch Eindampfen gewonnen werden. Bei Anwendung der Salze von alkalischen Erden wird die Löslichkeitsdifferenz noch größer. Natürlich kann man, statt zu extrahieren, auch die Lösungen mit Methylalkohol fällen.

D.R.P. 180529, Kl. 12 o, vom 29. Oktober 1904 (ausgegeben am 25. Januar 1907) der B. A.- u. S.-F.: Verfahren zur Darstellung beständiger Verbindungen aus Aldehyden und Hydrosulfiten.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung beständiger Verbindungen aus Aldehyden und Hydrosulfiten, darin bestehend, daß man 1 Mol eines Aldehyds auf 1 Mol eines Hydrosulfits bei Gegenwart solcher Mittel einwirken läßt, welche saures Sulfit in neutrales Sulfit überzuführen geeignet sind.

Läßt man auf 1 Mol Hydrosulfit 1 Mol Aldehyd und 1 Mol Aetzalkali einwirken, so geht die Reaktion vor sich:

$$Na_2S_2O_4 + CH_2O + NaOH = NaHSO_2 . CH_2O + Na_2SO_3.$$

Man erhält auf diese Weise die Formaldehydsulfoxylate. Die erhaltene Reaktionslösung kann man bis zum Ausfallen des Natriumsulfits eindampfen, von den Sulfitkristallen abtrennen und schließlich im Vakuum zur Trockne verdampfen.

D.R.P. 180832, Kl. 12 o, vom 27. Oktober 1905 (ausgegeben am 7. Februar 1907) der Höchster Farbwerke: Verfahren zur Darstellung von Formaldehydsulfoxylaten.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Formaldehydsulfoxylaten, darin bestehend, daß man die Sulfoxylate von Aceton oder Aethylmethylketonen mit Formaldehyd versetzt.

Es ist klar, daß man, wenn man bereits fertige Ketonsulfoxylate hat, die weiter unten besprochen werden sollen, durch Zusatz von Formaldehyd die Formaldehydsulfoxylate darstellen kann, weil der

Formaldehyd eine größere Verwandtschaft zur Sulfoxylsäure als das Keton hat.

D.R.P. 214043, Kl. 12o, vom 12. Juli 1908 (ausgegeben am 2. Oktober 1909) der Chemischen Fabrik von Heyden A.-G. in Radebeul bei Dresden: Verfahren zur Darstellung von Formaldehydsulfoxylaten aus den Stickstoffderivaten der Methylensulfoxylate.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Formaldehydsulfoxylaten aus den Stickstoffderivaten der Methylensulfoxylate, die entweder aus Formaldehydsulfoxylaten durch Einwirkung von Ammoniak bzw. Aminen oder aus den Einwirkungsprodukten von Ammoniak bzw. Aminen auf formaldehydschwefligsaure Salze durch Reduktion erhalten werden, durch Behandlung mit Formaldehyd.

Behandelt man die Einwirkungsprodukte von Ammoniak auf Formaldehydsulfoxylate (siehe weiter unten) mit Formaldehyd, so reagiert der letztere mit dem Ammoniakrest, und die Formaldehydsulfoxylate werden in Freiheit gesetzt.

D.R.P. 202827, Kl. 12o, vom 13. Dezember 1905 (ausgegeben am 10. Oktober 1908) der Chemischen Fabrik von Heyden A.-G. in Radebeul bei Dresden: Verfahren zur Herstellung von haltbaren Formaldehydsulfoxylaten in losen Kristallen aus der wäßrigen Lösung der Salze.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von haltbaren Formaldehydalkalisulfoxylaten in losen Kristallen aus der wäßrigen Lösung der Salze, dadurch gekennzeichnet, daß man aus dem durch Konzentrieren der wäßrigen Lösung in hohem Vakuum entstehenden Kristallbrei in der Wärme die festen Bestandteile von den flüssigen auf mechanischem Wege trennt.

Die abgeschleuderten Kristalle sind luftbeständiger als ein Kristallkuchen.

Herstellung von Aldehydsulfoxylaten durch Reduktion der Sulfitverbindungen mit Zink allein ohne Säure.

D.R.P. 202242, Kl. 12o, vom 31. März 1905 (ausgegeben am 25. September 1908) der B. A.- u. S.-F.: Verfahren zur Herstellung von Aldehydsulfoxylaten.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Aldehydsulfoxylaten, dadurch gekennzeichnet, daß man Zinkstaub oder andere

metallische Reduktionsmittel Aldehyde und Bisulfite bei Siedetemperatur oder entsprechend längere Zeit bei niedriger Temperatur aufeinander einwirken läßt.

Nach dem vorliegenden Patent kann man aus Bisulfit, Formaldehyd und Zinkstaub allein ohne Anwendung von Mineralsäure Formaldehydsulfoxylat unter Ausnutzung der ganzen verwendeten schwefligen Säure nach der Gleichung

$$NaHSO_3 + CH_2O + Zn + 3H_2O = CH_2O.NaHSO_2.2H_2O + Zn(OH)_2$$

erzeugen, wenn man die genannten Stoffe in der Siedehitze aufeinander wirken läßt. Man filtriert von $Zn(OH)_2$ ab und dampft das Filtrat ein.

D.R.P. 222195, Kl. 12 o, vom 4. Mai 1905 (ausgegeben am 23. Mai 1910) der B. A.- u. S.-F.: Verfahren zur Darstellung von Formaldehydsulfoxylaten.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Formaldehydsulfoxylaten, darin bestehend, daß man Formaldehydalkalibisulfit oder Formaldehyd zugleich mit neutralem Alkalisulfit oder Formaldehydalkalihydrosulfit mit Zink ohne Anwesenheit von Säuren in der Wärme behandelt, entweder unter Zusatz von Zink- oder Ammonsulfit oder -bisulfit, zweckmäßig unter gleichzeitiger Zufügung von Formaldehyd, oder unter Zusatz der Zink- oder Ammonsalze der formaldehydschwefligen Säure oder formaldehydhydroschwefligen Säure, wobei eventuell noch zur Ueberführung etwa entstandenen unlöslichen Formaldehydzinksulfoxylats in lösliches Salz von vornherein Alkalisulfite oder nachträglich diese bzw. andere zinkausfällende Alkalisalze bzw. Alkalihydrat hinzugefügt werden.

Nach dem vorliegenden Patent geht die Reduktion der Alkalisalze der formaldehydschwefligen Säure oder der formaldehydhydroschwefligen Säure mit Zinkstaub allein ohne Säure dann besonders gut vor sich, wenn man etwas Zinksulfit oder Zinkbisulfit oder die Zinksalze der formaldehydschwefligen oder -hydroschwefligen Säure hinzusetzt. Die Wirkung der Salze ist vielleicht durch Umsetzung nach der Gleichung

$$2CH_2{<}^{OH}_{OSO_2Na} + ZnSO_3 = 2CH_2{<}^{OH}_{OSO_2zn} + Na_2SO_3$$

zu erklären, da bei dieser Umsetzung formaldehydschwefligsaures Zink entsteht, welches durch Zink allein (siehe auch weiter unten) zu Sulfoxylat reduziert werden kann. Statt der Zinksalze kann man auch ebensogut Ammonsalze nehmen.

Die letzten beiden Patente leiten über zu den Patenten betreffend die

Herstellung von Zinksalzen der formaldehydsulfoxyl- und -hydroschwefligen Säure.

D.R.P.-Anm. R 27886, Kl. 12 o (eingereicht am 13. Februar 1909, ausgelegt am 19. September 1910) von K. Rademacher & Co., Prag-Karolinenthal: Verfahren zur Darstellung eines schwerlöslichen Zinksalzes der Formaldehydsulfoxylsäure aus Formaldehydalkalibisulfit, gekennzeichnet durch die Reduktion der Bisulfitverbindungen mit Zinkstaub in Gegenwart eines löslichen Zinksalzes mit Ausnahme derjenigen Zinksalze, die bei der Reduktion an sich Formaldehydzinksulfoxylat ergeben.

Als geeignetes Zinksalz wird $ZnCl_2$ empfohlen.

Weiter ist hier anzuführen das

D.R.P. 224863, Kl. 12 o, vom 19. März 1905 (ausgegeben am 3. August 1910) der B. A.- u. S.-F. und der Höchster Farbwerke: Verfahren zur Darstellung von Formaldehydsulfoxylaten. (Zusatz zum Patente 165807 vom 22. April 1904.)

Patentanspruch: Das Verfahren des Patents 165807 zur Darstellung von Formaldehydsulfoxylaten, dahin abgeändert, daß als Reduktionsmittel Zinkstaub unter Ausschluß einer Mineralsäure und als zu reduzierende Verbindungen die Ammoniumsalze der formaldehydschwefligen Säure oder formaldehydhydroschwefligen Säure oder auch die erstgenannte freie Säure, ferner Formaldehydzinkhydrosulfit zur Anwendung gelangen, mit der Maßgabe, daß die Reduktion zweckmäßig unter schließlichem Erwärmen vorgenommen wird, bis die Bildung des schwerlöslichen Zinksalzes vollendet ist.

Es hat sich gezeigt, daß die Reduktion mit Zinkstaub allein, ohne Säure, besonders gut durchgeführt wird, wenn man als zu reduzierende Substanzen die NH_4-Salze von $HOCH_2O.SO_2H$ oder von $2\,CH_2O.H_2S_2O_4$ oder die erste Säure selbst, endlich $ZnS_2O_4.2\,CH_2O$ verwendet und allmählich erhitzt. Es gehen z. B. die Reaktionen vor sich:

$$(CH_2O)_2.ZnS_2O_4 + Zn + 2\,H_2O = 2\,CH_2O.SO_2Zn.H_2O$$

oder

$$CH_2O.SO_3H_2 + Zn = CH_2O.SO_2Zn.H_2O.$$

D.R.P. 194052, Kl. 12 o, vom 19. August 1905 (ausgegeben am 14. Januar 1908) der B. A.- u. S.-F.: Verfahren zur Darstellung von Formaldehydsulfoxylat.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Formaldehydsulfoxylat, darin bestehend, daß man Zinkstaub in der Wärme auf neutrales Zink- oder Ammonsulfit bei Gegenwart von Formaldehyd einwirken läßt.

Man kann Sulfoxylat auch aus neutralem Zinksulfit oder neutralem Ammonsulfit mit Zinkstaub und Formaldehyd z. B. nach der Gleichung

$$ZnSO_3 + Zn + CH_2O + H_2O = (CH_2O \,.\, ZnSO_2) + Zn(OH)_2$$

herstellen. Dabei entsteht in 80%iger Ausbeute auf die schweflige Säure das schwerlösliche basische Zinksulfoxylat. Ueber seine Formel vgl. S. 118. Das Ammonsulfit liefert unter Entweichung von Ammoniak Formaldehydsulfoxylat in Form eines Ammoniakderivates.

D.R.P. 172217, Kl. 12 o, vom 20. April 1905 (ausgegeben am 22. Juni 1906) der Höchster Farbwerke: Verfahren zur Darstellung eines schwerlöslichen Zinkformaldehydsulfoxylates.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines schwerlöslichen Zinkformaldehydsulfoxylats, darin bestehend, daß man eine Lösung von Formaldehydzinkhydrosulfit mit einem Alkali in solcher Menge versetzt, daß das Reduktionsvermögen der Lösung gegenüber Indigosulfosäurelösung verschwindet.

Das schwerlösliche basische Zinkformaldehydsulfoxylat kann man durch Einwirkung von Soda auf Zinkhydrosulfitformaldehyd darstellen nach der Gleichung

$$2\,(ZnS_2O_4 \,.\, 2\,CH_2O) + Na_2CO_3 + 3\,H_2O$$
$$= 2\,(ZnSO_2 \,.\, CH_2O \,.\, H_2O) + 2\,(NaHSO_3 \,.\, CH_2O) + CO_2.$$

Betreffs der Formel des Zinksulfoxylats siehe S. 118.

D.R.P. 187494, Kl. 12 o, vom 14. Juni 1905 (ausgegeben am 25. Juli 1907) der Höchster Farbwerke: Verfahren zur Darstellung eines schwerlöslichen Zinkformaldehydsulfoxylats. (Zusatz zu dem Patent 172217 vom 20. April 1905.)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 172217 geschützten Verfahrens zur Darstellung eines schwerlöslichen Zinkformaldehydsulfoxylats, darin bestehend, daß man zur Abscheidung des

Formaldehydsulfoxylats aus einer Formaldehydzinkhydrosulfitlösung diese in der Wärme mit Zinkoxydhydrat oder Zinkkarbonat anstatt mit einem Alkali behandelt.

Man kann zur Darstellung des basischen Zinksalzes auf Formaldehydzinkhydrosulfit auch Zinkoxydhydrat oder Zinkkarbonat in der Wärme einwirken lassen nach der Gleichung

$$\left.\begin{matrix}(HO)CH_2 . SO_3zn \\ (HO)CH_2 . SO_2zn\end{matrix}\right\} + znOH = \begin{matrix}(HO)CH_2 . SO_3zn + \\ (HO)CH_2 . SO_2Zn . OH.\end{matrix}$$

D.R.P. 214041. Kl. 12 o, vom 5. Dezember 1905 (ausgegeben am 2. Oktober 1909) der B. A.- u. S.-F.: Verfahren zur Darstellung von formaldehydhydroschwefligsaurem Zink.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von formaldehydhydroschwefligsaurem Zink, darin bestehend, daß man unter Ausschluß der durch die Patente 202825 und 202826 geschützten Arbeitsweise Formaldehyd, Zinkstaub und schweflige Säure nur so lange aufeinander einwirken läßt, als noch keine nennenswerte Abscheidung des schwerlöslichen basischen Formaldehydzinksulfoxylats erfolgt.

Das leichtlösliche Zinksalz der formaldehydhydroschwefligen Säure erhält man bei der Einwirkung von Formaldehyd und schwefliger Säure auf Zinkstaub bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man die genannten Stoffe nur so lange aufeinander einwirken läßt, als noch keine Abscheidung des schwerlöslichen basischen Zinksalzes erfolgt. Genaueres über den Verlauf der Reaktion resp. ihre Gleichung ist aus dem Patent nicht zu entnehmen, wenn auch ein Beispiel mit Mengenverhältnissen gegeben ist.

D.R.P. 199618, Kl. 12 o, vom 15. September 1904 (ausgegeben am 19. Juni 1908) der Chemischen Fabrik von Heyden: Verfahren zur Darstellung haltbarer Doppelverbindungen von Aldehyden mit Reduktionsprodukten der schwefligen Säure.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung haltbarer Doppelverbindungen von Aldehyden mit Reduktionsprodukten der schwefligen Säure, darin bestehend, daß man auf ein Gemisch äquimolekularer Mengen eines Aldehyds und Zinkstaub oder Eisen schweflige Säure bis zum Verschwinden der Metalle, d. h. die äquimolekulare Menge einwirken läßt.

Nach vorliegendem Verfahren kann man das schwerlösliche Zinksalz der Formaldehydsulfoxylsäure erhalten, wenn man auf 1 Mol Zink

und 1 Mol Formaldehyd nur so viel schweflige Säure einwirken läßt, daß der Zinkstaub gerade verschwindet. Es geht dann offenbar die Reaktion vor sich:

$$Zn + SO_2 + CH_2O + H_2O = ZnSO_2 . CH_2O . H_2O.$$

D.R.P. 202825, Kl. 12 o, vom 17. Januar 1905 (ausgegeben am 8. Oktober 1908) der Chemischen Fabrik von Heyden: Verfahren zur Darstellung haltbarer Doppelverbindungen von Aldehyden mit Reduktionsprodukten der schwefligen Säure (Zusatz zum Patent 199618 vom 15. September 1904.)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 199618 geschützten Verfahrens zur Darstellung haltbarer Doppelverbindungen von Aldehyden mit Reduktionsprodukten der schwefligen Säure, dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks Gewinnung leichtlöslicher Zinksalze bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Gemische von Aldehyden mit Zinkstaub in Gegenwart von Wasser auf 1 Aequivalent Zinkstaub 2 Aequivalente Aldehyd anwendet.

Läßt man auf 1 Mol Zink 2 Mole Formaldehyd und 2 Mole schweflige Säure einwirken, bis eine ölige Lösung entsteht, so erhält man nach der Gleichung

$$2CH_2O + 2SO_2 + Zn + H_2O = ZnS_2O_4 . 2CH_2O . H_2O$$

das leichtlösliche Zinkhydrosulfitformaldehyd. In analoger Weise kann man das schwerlösliche Benzaldehydhydrosulfit herstellen.

D.R.P. 202826, Kl. 12 o, vom 18. März 1905 (ausgegeben am 8. Oktober 1908) der Chemischen Fabrik Heyden: Verfahren zur Darstellung haltbarer Doppelverbindungen von Aldehyden mit Reduktionsprodukten der schwefligen Säure. (Zusatz zum Patent 199618 vom 15. September 1904.)

Patentanspruch: Abänderung des durch die Patente 199618 und 202825 geschützten Verfahrens zur Darstellung haltbarer Doppelverbindungen von Aldehyden mit Reduktionsprodukten der schwefligen Säure, dadurch gekennzeichnet, daß man bei gleichbleibender Zinkstaubmenge die untereinander äquivalent zu haltenden Mengen Aldehyd und schweflige Säure in der Grenze von 1 bis 2 Aequivalenten, bezogen auf die Zinkstaubmenge, anwendet.

Wenn man auf 1 Mol Zink solche Mengen Aldehyd und schweflige Säure einwirken läßt, die zwischen 1 und 2 Molen variieren, so bekommt man natürlich Gemenge der Hydrosulfit- und Sulfoxylatver-

bindung, also ein Produkt, dessen Reduktionswert zwischen den den genannten Verbindungen zukommenden Grenzen liegt.

Organische Derivate der Formaldehydsulfoxylsäure.

Da die entsprechenden Derivate der Formaldehydbisulfite die Ausgangsprodukte sind, seien sie kurz erwähnt.

D.R.P. 216072, Kl. 12q, vom 15. September 1908 (ausgegeben am 5. November 1909) der Chemischen Fabrik von Heyden: Verfahren zur Darstellung von Stickstoffderivaten der Aldehydbisulfite.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Stickstoffderivaten der Aldehydbisulfite, dadurch gekennzeichnet, daß man auf 2 Mol eines Aldehydbisulfits 1 Mol Ammoniak oder eines primären Amins einwirken läßt oder bei Anwendung von mehr als 1 Mol Ammoniak bzw. Amin den Ammoniak- oder Aminüberschuß nachträglich wieder entfernt.

Nach dem vorliegenden Verfahren kann man Derivate der iminodimethylschwefligen Säure herstellen, wenn man die Mengenverhältnisse so wählt, daß die Reaktion

$$NH_3 + 2\,HO\,.\,CH_2\,.\,OSO_2Na = 2\,H_2O + NH(CH_2\,.\,OSO_2Na)_2$$

vor sich geht.

D.R.P. 216073, Kl. 12q, vom 1. Oktober 1908 (ausgegeben am 5. November 1909) der Chemischen Fabrik von Heyden: Verfahren zur Darstellung von Stickstoffderivaten der Aldehydbisulfite. (Zusatz zum Patent 216072 vom 15. September 1908.)

Patentanspruch: Weitere Ausbildung des durch Patent 216072 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Stickstoffderivaten der Aldehydbisulfite, dadurch gekennzeichnet, daß man hier zwecks Darstellung von nitriloaldehydschwefligsauren Salzen auf 1 Mol Ammoniak je 3 Mol eines Aldehyds und eines sauren schwefligsauren Salzes in beliebiger Reihenfolge einwirken läßt.

Läßt man auf 1 Mol Ammoniak 3 Mol eines Aldehydbisulfits einwirken, so erhält man Derivate der nitrilomethylenschwefligen Säure nach der Gleichung

$$NH_3 + 3\,HO\,.\,CH_2\,.\,O\,.\,SO_2Na = 3\,H_2O + N(CH_2\,.\,O\,.\,SO_2Na)_3.$$

D.R.P. 216074, Kl. 12 q, vom 15. September 1908 (ausgegeben am 5. November 1909) der Chemischen Fabrik von Heyden: Verfahren zur Herstellung von Stickstoffderivaten der Formaldehydsulfoxylsäure.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Stickstoffderivaten der Formaldehydsulfoxylsäure, darin bestehend, daß man die nach dem Verfahren des Patents 216072 erhältlichen Salze der iminodimethylschwefligen Säure mit fein verteilten Metallen, mit oder ohne Zusatz von Säuren reduziert.

Man kann natürlich durch Reduktion der iminodimethylschwefligen Säure mit Zink und Mineralsäure Sulfoxylatderivate erhalten. Man kommt aber nicht zu Derivaten der Iminodimethylsulfoxylsäure, sondern zu nitrilomethylensulfoxylsaurem Natrium:

$$N(CH_2 . O . SONa)_3.$$

D.R.P. 216121, Kl. 12 q, vom 7. Oktober 1908 (ausgegeben am 5. November 1909) der Chemischen Fabrik von Heyden: Verfahren zur Herstellung von Stickstoffderivaten der Formaldehydsulfoxylsäure. (Zusatz zum Patent 216074 vom 15. September 1908.)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 216074 geschützten Verfahrens zur Herstellung von Stickstoffderivaten der Formaldehydsulfoxylsäure, darin bestehend, daß man hier die nach dem Verfahren des Patents 216073 erhältlichen nitrilomethylenschwefligsauren Salze oder Gemische von iminodimethylenschwefligsauren Salzen und nitrilomethylenschwefligsauren Salzen mit fein verteilten Metallen, mit oder ohne Zusatz von Säuren reduziert.

In analoger Weise kann man auch die nitrilomethylenschweflige Säure zu Nitrilomethylensulfoxylsäure reduzieren nach der Gleichung

$$N(CH_2O . SO_2Na)_3 + 3H_2 = 3H_2O + N(CH_2O . SONa)_3.$$

Andere stickstoffhaltige Derivate der Formaldehydsulfoxylsäure kann man herstellen nach

D.R.P. 228206, Kl. 12 q, vom 6. Dezember 1908 (ausgegeben am 5. November 1910) von Karl Sünder in Legnano in Italien: Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten der Formaldehydsulfoxylsäure.

Patentanspruch: 1. Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten der Formaldehydsulfoxylsäure,

darin bestehend, daß man Anilinbisulfit bzw. die aus Hexamethylentetramin und schwefliger Säure in Gegenwart von Wasser erhältlichen Verbindungen in wäßriger Lösung mit Zinkstaub zweckmäßig bei 40—50° nicht wesentlich überschreitenden Temperaturen reduziert und das Reduktionsprodukt aus Anilinbisulfit mit Formaldehyd kondensiert.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß man Anilinbisulfit zunächst mit Formaldehyd kondensiert und dann mit Zinkstaub reduziert.

Eine Abänderung dieses Patentes stellt dar das

D.R.P. 228207, Kl. 12q, vom 9. Januar 1909 (ausgegeben am 5. November 1910) von Karl Sünder in Legnano in Italien: Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten der Formaldehydsulfoxylsäure. (Zusatz zum Patente 228206 vom 6. Dezember 1908.)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 228206 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man zwecks Darstellung des Anilinderivates der Formaldehydsulfoxyläure das durch Einwirken von Zinkhydrosulfit auf Anilinsalz in wäßriger Lösung erhältliche Doppelsalz mit Formaldehyd, zweckmäßig unter Abkühlung des Reaktionsgemisches, behandelt.

Versetzt man Zinkanilinhydrosulfit mit CH_2O, so erhält man ebenfalls das Kondensationsprodukt von Anilin mit Formaldehydsulfoxylsäure.

D.R.P. 212070, Kl. 12o, vom 11. Juli 1908 (ausgegeben am 23. Juli 1909) der Chemischen Fabrik von Heyden: Verfahren zur Herstellung von Salzen der Disulfoacetaldehydsulfoxylsäure.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Salzen der Disulfoacetaldehydsulfoxylsäure durch Behandeln von freier oder gebundener schwefliger Säure mit geeigneten Reduktionsmitteln bei Gegenwart von Salzen der Acetaldehyddisulfonsäure.

Die Derivate der erstgenannten Säure sind als Arzneimittel verwendbar und zeichnen sich vor den acetaldehydsulfoxylsauren Salzen durch Geruchlosigkeit aus. Man stellt sie dar, indem man auf die Natriumbisulfitverbindung des acetaldehyddisulfosauren Natriums Zink-

staub und schweflige Säure einwirken läßt, wobei die Reaktion vor sich geht:

$$HO.CH.O.SO_2Na + Zn + H_2SO_3 = ZnSO_3 + H_2O + HO.CH.O.SONa$$
$$\quad\quad\quad

Während die nach dem vorigen Patent hergestellten Ketonverbindungen zum Färben in der Küpe nicht verwendbar sind, erhält man nach dem vorliegenden Patent ein hierfür brauchbares und relativ beständiges Präparat, wenn man Alkalihydrosulfit mit Aceton und Ammoniak versetzt und die Lösung im Vakuum zur Trockne verdampft. Es entstehen offenbar die Ammoniakderivate der acetonhydroschwefligen Säure.

D.R.P. 207846, Kl. 12 o, vom 1. Oktober 1905 (ausgegeben am 13. März 1909) der Höchster Farbwerke: Verfahren zur Darstellung von Ketonsulfoxylaten.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Ketonsulfoxylaten, darin bestehend, daß man die Verbindungen oder Gemenge von Aceton oder Methyläthylketon mit Bisulfiten, Hydrosulfiten oder schwefliger Säure bei mäßiger Temperatur oder in der Kälte mit Reduktionsmitteln behandelt.

Läßt man auf Ketonhydrosulfite Zink einwirken, so werden sie zu Ketonsulfoxylaten reduziert. Diese reduzieren Indigosulfosäure bereits in der Kälte und vermögen Naphthylaminbordeaux zu ätzen.

D.R.P. 210467, Kl. 12 o, vom 11. Februar 1906 (ausgegeben am 7. Juni 1909) der Höchster Farbwerke: Verfahren zur Darstellung von Ketonsulfoxylaten. (Zusatz zum Patent 207648 vom 1. Oktober 1905.)

Patentanspruch: Das Verfahren des Patents 207846, dahin abgeändert, daß an Stelle der Bisulfitverbindungen des Acetons oder Methyläthylketons neutrales Zinksulfit oder Ammoniumsulfit in Gegenwart von Aceton oder Methyläthylketon bei mäßiger Temperatur mittels Zinkstaub reduziert werden.

In ähnlicher Weise wie bei den Formaldehydverbindungen kann man auch die Ketonsulfoxylate durch Reduktion von neutralem Zink- oder Ammoniumsulfit mit Zinkstaub bei Gegenwart der Ketone und zwar bereits bei 50° C. erzeugen.

6. Technische Analyse.

Auf die technische Analyse der bei der Hydrosulfitdarstellung notwendigen Materialien, wie Zinkstaub, Bisulfit, schweflige Säure, Formaldehyd, Aceton usw., einzugehen, würde eine wesentliche Ueberschreitung des Rahmens der vorliegenden Monographie bedeuten.

Es muß daher auf Spezialwerke wie Lunge, Chemisch-technische Analyse, verwiesen werden.

Nur eine Tabelle für die spezifischen Gewichte, resp. Prozentgehalte von Bisulfitlösungen, die für viele Zwecke angenehm ist, sei aus dem Chemikerkalender abgedruckt:

Tabelle 32.

Natriumbisulfitlösungen bei 15°.

Volumgewicht	Grad Baumé	% $NaHSO_3$	% SO_2	Volumgewicht	Grad Baumé	% $NaHSO_3$	% SO_2
1,008	1	1,6	0,4	1,171	21	16,5	10,2
1,022	3	2,1	1,3	1,190	23	18,5	11,5
1,038	5	3,6	2,2	1,210	25	20,9	12,9
1,052	7	5,1	3,1	1,240	27	23,5	14,5
1,068	9	6,5	3,9	1,252	29	25,9	15,9
1,084	11	8,0	4,8	1,275	31	28,9	17,8
1,100	13	9,5	5,7	1,298	33	31,7	19,6
1,116	15	11,2	6,8	1,321	35	34,7	22,5
1,134	17	12,8	7,8	1,345	37	38	23,6
1,152	19	14,6	9,0				

Des weiteren sei noch kurz auf die Feststellung der freien schwefligen Säure in einer Bisulfitlösung nach einer Methode Ad. Franks[1]) hingewiesen. Man stellt zunächst mit $^1/_{10}$ Jodlösung den Gesamtgehalt an dem Radikal $\bar{S}\bar{O}_3$ in der Ausgangslösung fest, entfernt die Blaufärbung (Jod mit Stärke) mit einem Tropfen verdünnter Thiosulfatlösung und titriert mit $^1/_{10}$-n-Alkali (Phenolphthalein) in der Wärme die entstandene H_2SO_4 und HJ zurück. Man kann so statt des undefinierten Farbenumschlags bei der Titration der schwachen H_2SO_3 den scharfen Umschlag bei der Titration von H_2SO_4 einführen und doch daraus den Gehalt der Ausgangslösung an gebundener und freier Säure berechnen.

Eine Tabelle der technischen Hydrosulfitpräparate siehe am Schluß dieser Monographie.

[1]) Siehe Dissertation von A. R. Frank, S. 12.

IV. Technische Chemie.

Anwendung des Hydrosulfits und seiner Derivate.

Die Verwendung des Hydrosulfits, dieses außerordentlich energisch wirkenden Reduktionsmittels, und seiner Derivate erstreckt sich hauptsächlich auf die drei Gebiete der Färberei, Druckerei und Bleicherei. Doch dehnt sich das Anwendungsgebiet immer weiter aus und ist offenbar noch lange nicht abgeschlossen.

Die technologische Literatur dieser drei Gebiete ist eine sehr umfangreiche. Zur einführenden Orientierung für unsere Zwecke sind geeignet das Lehrbuch der chemischen Technologie von H. Ost, 6. Aufl., Hannover 1907, Max Jänecke, sowie weiter die speziellen Lehrbücher der chemischen Technologie der Gespinstfasern, nämlich das von O. N. Witt und L. Lehmann, Braunschweig 1910, Fr. Vieweg & Sohn, sowie insbesondere das von G. v. Georgievics, Teil I, Die Farbenchemie 1907, und Teil II, Gespinstfasern, Wäscherei, Bleicherei, Färberei, Druckerei, Appretur, Leipzig und Wien 1908, Fr. Deuticke, endlich last not least das Buch: Indigo rein, Badische Anilin- und Sodafabrik, 1905 (nicht käuflich).

Des weiteren kommen in Betracht die Lehrbücher für färbereichemische Praktika, insbesondere Möhlau-Bucherer, Farbenchemisches Praktikum, Leipzig 1908, Veit & Comp., und M. Bottler, Färbemethoden der Neuzeit, Halle a. S. 1910, W. Knapp.

Das meiste Material für den vorliegenden Gegenstand ist aber in den deutschen, französischen und englischen Patenten der großen Farbenfabriken, der Badischen Anilin- und Sodafabrik, der Höchster Farbwerke, und von L. Cassella & Co., weiter in deren Musterkarten und Zirkularen, sowie endlich in den zahlreichen bei der Société industrielle de Mulhouse deponierten versiegelten Schreiben der führenden Kattundruckereien von Moskau (Emil Zündel) und von Mülhausen im Elsaß zerstreut.

Von deutschen Zeitschriften orientieren in erster Linie Buntrocks Zeitschrift für Farben- und Textilindustrie (resp. Chemie), seit 1906 unter dem Namen Zeitschrift für Farbenindustrie, Verlag für Textilindustrie in Berlin, weiter Lehnes Färberzeitung, Berlin, J. Springer, sowie Ganswindts Deutsche Färberzeitung.

Von französischen Zeitschriften ist vor allem zu nennen das Bulletin de la société industrielle du Mulhouse, weiter das Bulletin

de la société industrielle de Rouen und die Revue générale de Matières Colorantes. Von englischen Zeitschriften ist das Journal of the Society of Dyers and Colorists zu erwähnen.

Bei der Fülle des Materials und dem kleinen zur Verfügung stehenden Raum muß im folgenden größte Beschränkung walten.

Allgemein sei noch bemerkt, daß, wie auf dem Gebiet der technischen Herstellung der Hydrosulfitpräparate, so auch auf dem Gebiet ihrer Verwendung in Färberei und Druckerei die Badische Anilin- und Sodafabrik eine führende Rolle spielt. Für die technische Herstellung und koloristische Verwendung der Formaldehydderivate des Hydrosulfits haben auch die Chemiker der Manufaktur E. Zündel in Moskau bahnbrechend gewirkt.

I. Färberei.

In der Färberei, die die Gewebe über die ganze Fläche färbt, werden von den Stoffen der Hydrosulfitklasse nur das Hydrosulfit selbst, nicht aber seine Formaldehydderivate verwendet. Da die Ausfärbungen mit der einzigen hier in Betracht kommenden Farbstoffklasse, den Küpenfarbstoffen, bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur vor sich gehen, so reicht die Stabilität des Hydrosulfits für sich allein aus. Nur von dem Gesichtspunkt aus, daß für einen Kriegsfall große Mengen Hydrosulfit bei Ausfärbungen von Militärtuchen mit Küpenfarbstoffen nötig werden könnten, reines Hydrosulfit aber für lange Lagerung herzustellen infolge seiner relativen Instabilität nicht rationell ist, ist das D.R.P. 164880 vom 13. Februar 1904 der Höchster Farbwerke, betreffend eine Verbesserung in der Führung von Hydrosulfitküpen, verfaßt, die in dem Zusatz von Bisulfit zu Acetonhydrosulfit besteht. Dabei wird nämlich das Hydrosulfit frei, während das Aceton sich mit dem Bisulfit verbindet. Auf diese Weise wird eine Verwendung der stabilen Keton- oder Aldehydhydrosulfite auch in der Färberei ermöglicht.

Die in erster Linie hier in Betracht kommenden Küpenfarbstoffe[1]) sind in Wasser unlöslich und daher nicht direkt zum Färben verwendbar.

Ihre Leukoverbindungen sind löslich, besitzen eine ausgesprochene Affinität zu den Gespinstfasern und werden durch Oxydation leicht in die unlöslichen Farbstoffe zurückverwandelt. Man hat daher beim Färben nur nötig, sie in die löslichen Leukoverbindungen zu ver-

[1]) Ueber eine Einteilung der Farbstoffe siehe weiter unten S. 190.

wandeln, die Faser mit ihnen zu tränken und wieder an der Luft zu oxydieren, wobei der unlösliche Farbstoff sich in der Faser niederschlägt.

Beim Färbeprozeß tritt, wie man durch Versuche von Georgievics [1]) und W. Biltz [2]) weiß, eine Verteilung des Farbstoffes zwischen Lösung (Flotte) und Faser ein, die innerhalb gewisser Grenzen dem Verteilungssatz gehorcht. Es gilt dann:

$$\sqrt[x]{\frac{C_{\text{Flotte}}}{C_{\text{Faser}}}} = \text{Konstans},$$

wo C die jeweilige Konzentration des Farbstoffes und x meist größer als 1 ist. Da aber der Verteilungssatz für ganz konzentrierte und ganz verdünnte Lösungen sich als ungültig erweist, ist die gefärbte Faser nicht als eine feste Lösung, sondern als eine Adsorptionsverbindung anzusprechen, wie sie häufig Kolloide im Gelzustand (hier die Faser) einzugehen pflegen. Wenn auch neben der Adsorption chemische Faktoren in vielen Fällen mitsprechen [3]), so ist doch für die uns hier interessierenden Küpenfarbstoffe die Reversibilität des Färbeprozesses sehr zu betonen. Führt man die Faser in eine Suspension von z. B. Indigo in Wasser ein und fügt die äquivalente Menge alkalisches Hydrosulfit hinzu, so entsteht eine konzentrierte Lösung von Indigweiß, und letzteres verteilt sich zwischen Wasser und Faser so, daß seine Konzentration in der Faser größer als in der Lösung ist. Das Hydrosulfit wirkt hier sozusagen als Fixationsmittel. Bringt man dagegen eine mit Indigo gefärbte Faser in eine noch nicht durch Farbstoff verunreinigte Hydrosulfitlösung, so geht nun ein entsprechender Teil des durch das Hydrosulfit gebildeten Indigoweiß aus der Faser in die Lösung hinein und durch wiederholtes Erneuern der Lösung kann der Farbstoff vollständig von der Faser abgezogen werden. Das Hydrosulfit hat dann als Abziehmittel gewirkt.

Färben mit Indigo [4]).

Der Indigo war in früherer Zeit und ist auch heute noch der wichtigste Farbstoff. Er ist bekanntlich der hervorragendste Vertreter der Küpenfarbstoffe. Während der reine Indigo oder das Indigblau

---

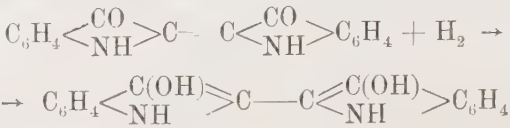
[1]) Monatsh. f. Chem. **15**, 705 (1894); Georgievics und Springer, Ibid. **21**, 845 (1900); Z. f. Farben- u. Textilchem. II, 253 (1903).

[2]) W. Biltz, Gött. Nachr. **1905**, Heft 1.

[3]) C. Schwalbe, Neuere Färbetheorien. Diese Sammlung XII.

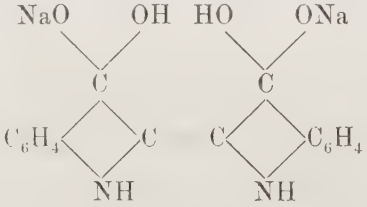
[4]) Vgl. insbesondere das Buch: Indigo rein, Badische Anilin- und Sodafabrik.

ein Küpenfarbstoff ist, ist die Indigodisulfosäure resp. ihr Natronsalz, welches im Handel unter dem Namen Indigkarmin vorkommt, bekanntlich ein saurer Farbstoff. Wie bereits des öfteren erwähnt, wird Indigo durch Reduktionsmittel in Indigweiß verwandelt, wobei sich die Reaktion

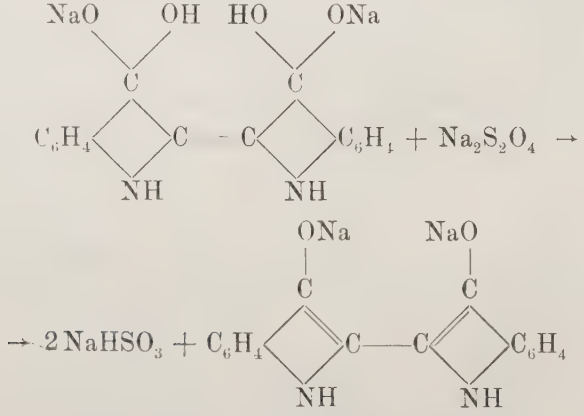


abspielt. Es geht also der Wasserstoff an den Sauerstoff der Karbonylgruppen, so daß also das Indigweiß ein Stoff von phenolartigem Charakter ist. Es ist daher in Alkali leicht löslich.

Nach A. Binz[1]), der eine große Zahl von Untersuchungen über die Indigoküpe angestellt hat, geht die Reduktion des Indigos in alkalischer Lösung derartig vor sich, daß zunächst ein Additionsprodukt zwischen Indigo und Alkali gebildet wird von der Konstitution



und daß weiter dieses Additionsprodukt unter Abgabe von 1 Molekül H_2O durch Hydrosulfit reduziert wird nach der Gleichung:



[1]) A. Binz und K. Schädel, Zur Theorie der Indigoküpe. 22. Mitteilung, Ber. **45**, 586—598 (1912); ferner A. Binz und K. Mandowsky, 21. Mitteilung, Ber. **44**, 1225—1229 (1911) und A. Binz, Z. f. angew. Ch. **22**, 1757 (1909), wo eine Zusammenstellung der 1.—20. Mitteilung gegeben ist.

Als Stütze hierfür wird von A. Binz besonders die Tatsache angeführt, daß derartige Additionsverbindungen des Indigos mit Aetznatron isoliert werden konnten. Doch entstehen diese Produkte in nachweisbarer Menge entweder durch Kochen des Indigos mit konzentriertem Aetznatron oder durch tagelanges Schütteln mit diesem bei Zimmertemperatur. Bei der geringen Alkalikonzentration in der Küpe dagegen konnten diese Additionsprodukte nicht nachgewiesen werden. Trotzdem könnte die Reduktion über diese nur spurenweise vorhandenen Verbindungen, die rasch nachgeliefert werden müßten, gehen.

Der nichtreduzierte Indigo ist infolge seiner Unlöslichkeit zum Färben gänzlich ungeeignet; das in Alkali lösliche Indigweiß dagegen wird von der Faser aufgenommen. Dieser Vorgang kann teils als Adsorption und teils als chemische Reaktion aufgefaßt werden. Bei der Aufnahme des Indigweiß tritt Spaltung des Indigweißalkalisalzes in freies Alkali und Indigweiß ein. Durch allmähliche Oxydation an der Luft bildet sich in dem aus der Küpe genommenen Farbgut Indigo zurück, der sich als „Pigmentfarbstoff" in der Faser unlöslich niederschlägt. Durch öftere Einführung des Farbgutes in die Küpe wird die Färbung allmählich vorgenommen. Die Färbungen sind um so reibechter, je langsamer der Indigo sich ablagert, daher darf nicht aus zu schwach alkalischen Lösungen gefärbt werden, weil es sonst der Faser zu leicht gemacht wird, das Indigweißalkali zu spalten. Letztere Spaltung wird nach dem Massenwirkungsgesetz für die Faser um so schwerer sein, je mehr freies Alkali in der Küpe vorhanden ist[1]). Nach A. Binz hat man sich zu denken, daß nur ein Teil des Indigos aus der Faser unlöslich niedergeschlagen wird, während ein anderer in Form einer chemischen Verbindung in der Faser gelöst bleibt, so wie im Roheisen der Kohlenstoff teils als Eisenkarbid im Eisen gelöst, teils als Graphit abgeschieden ist. Der Indigo in der Faser addiert, was zur Stütze dieser Anschauung angeführt sei, Natriumalkoholat nicht, während es gewöhnlicher tut.

Die Hydrosulfitküpe des Indigos stammt bereits von Schützenberger. In einer Arbeit von Schützenberger und Lalande, betitelt: „Note sur un procédé nouveau de teinture et d'impression, au moyen de l'indigo"[2]) schildern die Verfasser zunächst die Herstellung der Hydrosulfitlösung und ihre Verwendung zur Herstellung einer Indigoküpe. Sie betonen, daß diese Küpe für die Baumwollfärberei

[1]) Siehe Indigo rein S. 40—48 und die in der vorigen Anmerkung angeführten Arbeiten von A. Binz.

[2]) Bull. de la Soc. Chim. (2) **20**, 7—11 (1873). Engl. Patent 3377 (1871).

sich durch Leichtigkeit und Schnelligkeit in der Arbeit auszeichnet, und daß sie solidere und frischere Nuancen als die alten Küpen gibt. In derselben Arbeit ist übrigens auch die Verwendung des Hydrosulfits für den Indigodruck auf Baumwolle beschrieben, und es werden auch gleichzeitig Druckmuster vorgeführt. Seit Schützenberger wurden in den Färbereien des öfteren Hydrosulfitküpen zur Indigofärbung verwendet[1]). Vorschriften zur Herstellung von Hydrosulfitlösungen aus Natriumbisulfit und Zink, darauffolgendes Umsetzen mit Kalkmilch und Abziehen der klaren Lauge finden sich in den älteren Lehrbüchern der Färberei[2]). Doch war die Herstellung von Hydrosulfitlösungen unmittelbar vor dem Gebrauch, zu der die Färbereien infolge der Unbeständigkeit des Präparates gezwungen waren, ein sehr großes Hemmnis für die Verwendung. Besonders aber von der Zeit ab (1897), in welcher der B. A.- u. S.-F. die künstliche Herstellung des reinen, vollkommen homogenen Indigos, der billiger als der natürliche ist, gelang, zeigte sich die Ueberlegenheit der Hydrosulfitküpe gegenüber allen anderen sonst gebrauchten Indigoküpen, und das Bedürfnis nach festem, haltbarem Hydrosulfit wurde deshalb besonders deutlich empfunden. Infolgedessen war die Entdeckung der Aussalzbarkeit der Hydrosulfite durch Kochsalz von Bazlen im Jahre 1900 eine für die Hydrosulfitindustrie folgenschwere Tat. Es dauerte aber noch einige Jahre, bis den Chemikern der B. A.- u. S.-F. die Entwässerung des außerordentlich unbeständigen Hydrosulfithydrats gelang. Infolgedessen kamen etwa bis zum Jahre 1904 sehr konzentrierte Hydrosulfitpasten, die mit Alkohol oder Glyzerin hergestellt wurden und zur Erhöhung der Haltbarkeit sehr stark alkalisch waren, in den Handel, wie das Hydrosulfit fest, konzentriert der B. A.- u. S.-F. und das Hydrosulfit O der Höchster Farbwerke. Im Jahre 1904 endlich gelang der B. A.- u. S.-F. die sehr wichtige Entwässerung des Hydrates mit Alkohol, welchem Verfahren sich dann später andere, noch bessere Entwässerungsverfahren (siehe S. 145) anschlossen. Seit dieser Zeit bringt die B. A.- u. S.-F. das außerordentlich luftbeständige entwässerte Hydrosulfitpulver in den Handel, das zur Herstellung von Küpen außerordentlich geeignet ist.

Man unterscheidet bekanntlich folgende fünf Arten von Indigoküpen:

---

[1]) Vgl. auch J. Garçon, Betrachtungen über Indigofärberei. Z. f. Farben- u. Textilchem. **2**, 226 (1903); weiter Georgievics, Der Indigo. Leipzig und Wien. Fr. Deuticke.

[2]) Z. B. Witt, Chem. Techn. der Gespinstfasern, I, S. 441; Hummel-Knecht, Färberei, S. 223.

1. die Gärungs- oder Waidküpe,
2. die Hydrosulfitküpe,
3. die Zinkbisulfitküpe,
4. die Zinkkalkküpe und
5. die Eisenvitriolküpe [1]).

Die Waidküpe wird heutzutage nur mehr für Baumwolle angewendet, während die unter 3., 4. und 5. aufgezählten Küpen an Bedeutung immer mehr und mehr verlieren. Die Hydrosulfitküpe dagegen schreitet sowohl in ihrer Verwendung für Schafwolle als für Baumwolle immer weiter vor.

Zum Färben auf der Hydrosulfitküpe wird heute nur noch künstlicher Indigo verwendet. Von den drei Formen Indigopulver, Indigopaste und reduzierter Indigo, welche die großen Farbenfabriken (B. A.- u. S.-F., Höchster Farbwerke, L. Casella & Co.) liefern, wird Indigopaste (20%ig) am meisten verwendet. Zur raschen und glatten Reduktion des Indigos ist es notwendig, daß sowohl der Farbstoff als auch das Hydrosulfit in nicht zu geringer Konzentration vorhanden sind. Da aber anderseits zur Verminderung der Ausfällung des Indigweiß eine starke Alkalität der Lösung, die für die Faser nicht vorteilhaft ist, notwendig ist, und da bei zu raschem Anfärben der Faser durch den Farbstoff bei einer zu konzentrierten Lösung reibunechte Färbungen entstehen, so trennt man die beiden Operationen des Verküpens (Reduzierens) und des Färbens, d. h. man führt die Reduktion des Indigos in der sogenannten Stammküpe aus und beschickt von hier aus das Farbbad nach Bedarf mit reduziertem Farbstoff. Hierbei wird nach Möhlau-Bucherer [2]) ein Gehalt von etwa 2 g Farbstoff im Liter Farbbad als Höchstbetrag angesehen. Genaue Vorschriften für das Ansetzen von Stammküpen und Färbeküpen finden sich in den Prospekten und Anleitungen der Farbenfabriken exakt beschrieben; siehe z. B. Indigo rein B. A.- u. S.-F. und das bereits erwähnte Buch von Bottler: „Färbemethoden der Neuzeit." Aus den oben angeführten Gründen der Reversibilität der Hydrosulfitwirkung hat man in erster Linie darauf zu achten, daß nur so viel oder besser nicht viel mehr Hydrosulfit dem Indigo zugesetzt wird, als zu seiner Reduktion nötig

[1]) Auf die elektrochemische Herstellung einer Indigoküpe vermittels kathodischer Reduktion von Bisulfitlösungen bei Gegenwart von Indigo, also durch Bildung von Indigoweiß mit elektrochemisch erzeugtem Hydrosulfit nach D.R.P. 139 567, Kl. 12p, der Höchster Farbwerke sei nur hingewiesen; desgleichen auf D.R.P. 223 143, Kl. 8m von H. Chaumat-Paris.

[2]) Farbenchemisches Praktikum, S. 335.

ist, da im gegenteiligen Falle das Hydrosulfit bei der wiederholten Einführung des Farbgutes in die Küpe direkt als Abziehmittel wirkt, d. h. den bereits niedergeschlagenen Indigo wieder von der Faser ablöst[1]). Beim Ansetzen des Farbbades wird zunächst das Küpengefäß mit Wasser unter Zusatz von Hydrosulfit (um den Luftsauerstoff wegzunehmen) gefüllt und hierauf eine dem zu färbenden Blau entsprechende Menge von Stammküpe zugegeben und umgerührt. Dann wird durch Einführung des Zeuges eingeblaut. Hiernach wird durch Oxydation mit Luftsauerstoff vergrünt und die ganze Operation mehrmals wiederholt.

Die Vorteile der Hydrosulfitküpe gegenüber der Waidküpe sind zahlreich. Die Hydrosulfitküpe ist leicht zu handhaben, man kann nach dem Ansetzen der Küpe sofort färben und kann sie auch jederzeit rasten lassen. Sie nützt den Indigo[2]) besser aus, gibt nur wenig Bodensatz und färbt mit der vollkommensten Egalität.

Färben von Schafwolle in der Indigo-Hydrosulfitküpe.

Das Färben der animalischen Faser mit Indigo spielt eine große Rolle, da außer Kleiderstoffen die Uniformen des Militärs aller Länder mit Indigo gefärbt werden.

Da die animalische Wolle gegen Alkali außerordentlich empfindlich ist, so kann sie nicht in ätzalkalischer Hydrosulfitküpe mit Indigo gefärbt werden. Außerdem vermag die Wollfaser das Indigweißalkali nur in schwach alkalischer Lösung zu spalten. Da aber anderseits das Indigweiß in Wasser nicht genügend löslich ist, sondern in feiner Suspension ausfällt, so entsteht damit eine Schwierigkeit. Zunächst kehrte man sich an dieses Ausfallen des Indigweiß nicht und richtete sein Hauptaugenmerk auf geringe Alkalität der Küpe. Aus diesem Gesichtspunkte heraus wurden das D.R.P. 137884 vom 7. März 1902 der B. A.- u. S.-F.[3]): „Verfahren zur Herstellung saurer Lösungen von Indigweiß“ (Zusatz von Borsäure) und das D.R.P. 144788 vom 15. April 1900 der Höchster Farbwerke: „Verfahren beim Färben von Indigo in

[1]) Ein kleiner Ueberschuß an Hydrosulfit muß in der Küpe vorhanden sein, da sonst Luftsauerstoff, dessen Berührung mit der Küpe nicht zu vermeiden ist, Indigweiß oxydiert, was zu Verlusten Anlaß gibt, und weil weiter sonst das Vergrünen des gefärbten Gutes an der Luft zu rasch vor sich geht und sich der Indigo nicht reibecht in der Faser ablagert.

[2]) Vgl. Indigo rein, S. 90; die Hydrosulfitküpe hat nur 1—2% Verlust an Indigo, während in den anderen Küpen durch Weiterreduktion des Indigweiß bis zu 25% Verluste eintreten können.

[3]) Oesterr. Pat.-Anm. vom 20. März 1902.

der Küpe“ (neutrale oder saure Lösung) genommen. Doch bald wurde entdeckt, daß in schwach alkalischer, besonders ammoniakalischer Lösung das Indigweiß durch Zusatz von Leim oder anderen Proteinstoffen in kolloidaler Lösung gehalten werden kann. Hierher gehört das D.R.P. 152907 vom 5. April 1902 und das entsprechende französische Patent 320509 vom 19. April 1902 der B. A.- u. S.-F. betreffend ein Verfahren zur Herstellung von Indigohydrosulfitküpen, nach welchem der alkalischen Indigweißlösung Leim und Chlorammonium zugesetzt wird, sowie das amerikanische Patent 794050 vom 4. Juli 1905 (P. Sellet) derselben Firma. Für Ausfärbungen von Schafwolle ist also für gewöhnlich eine ammoniakalische Hydrosulfitküpe in Verwendung [1]); wird dagegen eine Hydrosulfitnatronküpe oder Hydrosulfitkalkküpe, welch letztere aber einen unangenehmen Bodensatz hat, verwendet, so muß die Menge des angewendeten Aetzalkalis sehr genau bemessen werden (eben nur ausreichend zu der Reduktion des Indigos), da sonst die animalische Faser, wie bereits erwähnt, stark angegriffen wird. Statt der ammoniakalischen Hydrosulfitküpe kann man zum Färben von Schafwolle auch eine Sodahydrosulfitküpe, die in neuerer Zeit von den Höchster Farbwerken empfohlen wird, verwenden. Die Schafwolle wird, wie noch erwähnt sei, bei 40—50° aus der Indigoküpe gefärbt.

Auch das Weißen der Wolle in einer ganz schwachen, hydrosulfithaltigen sauren Küpe ist hier zu erwähnen; es beruht auf der schwachen Bläuung der Wolle mit Indigo und der Aetzwirkung der hydroschwefligen Säure.

Färben der Halbwolle in der Indigohydrosulfitküpe

siehe Indigo rein S. 289.

Färben der Seide in der Indigohydrosulfitküpe.

Auf Seide wird Indigo viel in Asien (Gärungsküpe), wenig in Europa gefärbt. Für Seide ist sowohl in der Kälte als in der Wärme die Hydrosulfitammoniakküpe anwendbar [2]).

[1]) Eine ammoniakalische Indigweißlösung ist z. B. die Indigolösung B. A.- u. S.-F. 20% und Küpe I der Höchster Farbwerke, während Indigoküpe B. A.- u. S.-F. 60% ein konzentriertes, festes Indigweißprodukt ist. Diese Marken entheben den Färber der Mühe, den Indigo selbst zu reduzieren; er hat nur nötig, seine Flotte mit einer bestimmten Menge dieses Präparates, mit Leim und etwas Hydrosulfit in Pulverform, um Oxydation des Indigweiß zu verhüten, zu versehen und kann sofort ausfärben. Vgl. hierzu auch D.R.P. 227319, Kl. 8m vom 11. Nov. 1909 der B. A.- u. S.-F.

[2]) Vgl. Indigo rein, S. 290—292.

Färben von Baumwolle, Leinen, Halbleinen und Jute in der Indigohydrosulfitküpe [1]).

Die mit Indigo gefärbten baumwollenen, leinenen oder halbleinenen Stoffe sind ein Massenartikel aller Länder.

Zum Färben der Baumwolle usf. mit Indigo verwendet man eine Hydrosulfitnatronküpe oder eine Hydrosulfitpottascheküpe. Da die vegetabilische Faser stärkere Alkalität verträgt, ist viel weniger Vorsicht vonnöten als bei dem Färben von Schafwolle. Während die Schafwolle in einer warmen Küpe bei ca. 40—50° ausgefärbt wird, läßt sich die Baumwolle schon bei gewöhnlicher Temperatur färben. Weitere Ausführungen über die Baumwollefärbung siehe bei F. Erban: „Die Fortschritte auf dem Gebiete der Indigofärberei auf Baumwolle seit der Einführung des künstlichen Indigos", sowie Indigo rein S. 87 und 96. Ueber die Analyse der für die Indigoküpe notwendigen Substanzen vgl. Kielbasinski [2]), sowie das Buch Indigo rein der B. A.- u. S.-F.

Färben mit anderen Küpenfarbstoffen und Hydrosulfit.

Außer Indigo können mit Hilfe von Hydrosulfit auch die Thioindigofarbstoffe [3]), die Indanthrenfarbstoffe [4]), die Cibafarbstoffe und Cibanonfarbstoffe (Chem. Ges. Basel), sowie Helidonmarken (Höchst) und endlich die Algolfarben [5]) (Alizarinfarbstoffe von Fr. Bayer & Co.) aus der Küpe gefärbt werden. Vgl. auch das D.R.P. 177952 vom 31. Oktober 1905 der B. A.- u. S.-F. betreffend ein Verfahren zur Erzeugung echter Färbungen auf Stückware mittels der Farbstoffe der Indanthrenreihe, nach welchem der Stoff zuerst mit dem verdickten Indanthrenfarbstoff geklotzt und dann der mechanisch haftende Farbstoff mit Hydrosulfit reduziert wird, sowie weiter den Aufsatz von Brown: „Ueber die Farbstoffe der Indanthrenreihe als Küpenfarbstoffe" [6]).

---

[1]) Vgl. auch F. Erban, Die Fortschritte auf dem Gebiet der Indigofärberei auf Baumwolle seit der Einführung des künstlichen Indigos. Z. f. Farbenindustrie **5**, 2 (1906).

[2]) Z. f. Farben- u. Textilind. **2**, 33—34 (1903).

[3]) D.R.P. 197150 vom 27. Juni 1905, D.R.P. 202798 vom 23. August 1907 (Kalle & Co.), D.R.P. 207574 vom 19. Mai 1907 (Höchst).

[4]) D.R.P. 139834 vom 6. Februar 1901 (B. A.- u. S.-F.), D.R.P. 139835 vom 6. September 1901 (derselben Firma), ferner D.R.P. 174494 vom 8. April 1905 (derselben Firma).

[5]) D.R.P. 208845 vom 9. Februar 1908 (Fr. Bayer & Co.).

[6]) J. Soc. Dyers and Col. 1906, S. 11; über den Zusatz von Wasserstoffüberträgern (z. B. Anthrachinon) zur leichteren Reduktion von indigoiden und

Verwendung des Hydrosulfits beim Färben mit anderen Farbstoffen.

Auch Schwefelfarben können, da sie durch Hydrosulfit in die Leukoverbindungen übergeführt werden, mit diesem auf die Faser gefärbt werden[1]). Leder läßt sich nach D.R.P. 163621 vom 18. Juni 1904 (L. Cassella & Co.) mit Schwefelfarben, jedoch nicht mit Hydrosulfit allein, sondern mit Hyraldit färben. Wichtig ist ferner die Verwendung des Hydrosulfits bei dem Färben mit basischen Farbstoffen zur Erzeugung von Glatt[2]). In einem versiegelten Schreiben der Manufaktur Emil Zündel in Moskau Nr. 1345 vom 12. Oktober 1902 bei der Soc. ind. de Mulhouse ist ein Verfahren beschrieben, nach welchem für den oben genannten Zweck das Zeug mit einer Farbbrühe, die gleichzeitig Farbstoff und Tannin enthält, geklotzt wird und das verfrühte Ausfallen des Gerbsäurefarblackes durch Hydrosulfit, das den Farbstoff in die Leukoverbindung überführt, verhindert wird. Man foulardiert den in Sulforicinat vorbereiteten Stoff in einem Farbbade, das z. B. Methylenblau neben Tannin, Hydrosulfit und Essigsäure enthält, trocknet, dämpft im kleinen Mather-Platt und fixiert in Brechweinstein. Man erhält so tadellos glatte, streifenlose Töne.

Weiter stammt von den Zündelschen Chemikern Schwartz, Baumann, Sünder und Thesmar[3]) die Umwandlung von schwer- oder unlöslichen Beizenfarbstoffen, Gallocyaninen u. dgl. durch Zusatz von Hydrosulfit in Küpen. Diese Küpen werden in Gegenwart von Beize (Chromacetat usw.) auf den unvorbereiteten Stoff gepflatscht. Beim Dämpfen und Nachoxydieren in der Luft findet Regeneration des Farbstoffs und Bildung des Farblackes statt.

Ueber Verwendung des Hydrosulfits beim Arbeiten mit Violett moderne, einem Gallocyaninfarbstoff, um blaue Foulardimitationsartikel zu erzeugen, siehe Henri Schmid[4]).

Verwendung des Hydrosulfits zum Abziehen von Färbungen.

Wie bereits erwähnt, kann das Hydrosulfit auch zum Abziehen von Färbungen von der Faser dienen. Zu diesem Zwecke wird es in

---

anderen Küpenfarbstoffen siehe D.P.A. F 29537, Kl. 8m vom 21. Juli 1910 und D.P.A. F 29643, Kl. 8m vom 2. April 1910, beide Zusätze zur Anmeldung F 29414, Kl. 8m der Höchster Farbwerke.

[1]) D.R.P. 146797 vom 11. November 1899.

[2]) H. Schmid, Chem.-Ztg. **28**, 739 (1904).

[3]) Dasselbe versiegelte Schreiben wie oben.

[4]) Chem.-Ztg. **28**, 740 (1904).

Gestalt seiner Formaldehydverbindung unter Zusatz von Bisulfit oder Essigsäure verwendet. So beschreibt z. B. A. Müller[1]) die Verwendung von Hyraldit A, d. i. die von L. Cassella & Co. in den Handel gebrachte Hydrosulfitformaldehydverbindung, als Abziehmittel für farbige Waren. Die Farbstoffe werden durch das Hydrosulfit in lösliche Reduktionsprodukte übergeführt. Hydrosulfit wirkt besser als die sonst vielfach angewendete Salpetersäure, die das damit behandelte Material, besonders die Baumwolle, stark angreift. Hierher gehört auch das D.R.P. 184767 vom 25. Februar 1906 resp. das entsprechende französische Patent 366701 der B. A.- u. S.-F. betreffend ein Verfahren zum Abziehen von Farbstoffen von gefärbten Textilfasern, nach welchem ein basisches Zinksalz der Formaldehydsulfoxylsäure mit anorganischen oder organischen Säuren Verwendung findet.

II. Druckerei.

Während die Färberei die Zeuge im ganzen färbt, werden in der Druckerei bekanntlich auf dem Gewebe ein- oder mehrfarbige Muster erzeugt, und zwar ein- oder mehrfarbig auf weißem Grund, oder weiß resp. bunt auf farbigem Grund. Das Schwergewicht des Zeugdruckes liegt bekanntlich im Baumwolldruck, der einen außerordentlichen Umfang angenommen hat, während Woll- und Seidendruck nicht so bedeutend sind.

Für unseren Zweck, die Verwendung des Hydrosulfits in der Druckerei, teilen wir die Druckmethoden in drei Gruppen, die des direkten Drucks, des Aetzdrucks und endlich des Reservedrucks. Die wichtigste Domäne des Hydrosulfits und seiner Derivate ist der Aetzdruck, doch sei als der einfachste der direkte Druck zunächst besprochen.

A. Direkter Druck.

Beim direkten Druck wird bekanntlich der Farbstoff mit einem geeigneten Fixierungs- und Verdickungsmittel, d. i. mit der sogenannten Druckfarbe mit Hilfe von Druckwalzen, aufgedruckt. Für die Verwendung des Hydrosulfits im Direktdruck kommen wieder in erster Linie die Küpenfarbstoffe ganz analog, wie in der Färberei, in Betracht.

Küpenfarbstoffe.

Auch hier spielt wiederum der Indigo als der wichtigste Küpenfarbstoff die hervorragendste Rolle. Es sei daher zunächst die Ver-

[1]) Z. f. Farben- u. Textilind. **4**, 16 (1905).

wendung des Hydrosulfits im Indigobaumwolldruck und dann im Indigowoll- und Seidendruck besprochen.

Indigobaumwolldruck.

Für den Indigodirektdruck auf Baumwolle kommen folgende drei Methoden in Betracht:

1. die Erzeugung von Indigo auf der Faser mit Hilfe des Indigosalzes von Kalle (o-Nitrophenylmilchsäureketon),

2. die Fixierung von Indigo auf mit Glukose vorbehandelter Ware (Schlieper- und Baumsches Verfahren),

3. die Fixierung des Indigos auf dem Küpenwege mit Hilfe von Hydrosulfitderivaten.

Als allgemeiner Gesichtspunkt ist festzuhalten, daß Indigweiß sich beim Aufdruck nicht gut fixiert, daß aber, wenn der Indigo als solcher auf die Faser gebracht und dann plötzlich reduziert und gelöst wird (Dämpfen) unter Bedingungen, die ein Auswaschen des Indigweiß nicht hervorbringen, eine vollständige Fixierung erreicht wird [1].

Wie bereits früher erwähnt, stammt die Verwendung des Hydrosulfits in der Druckerei ebenfalls von Schützenberger [2]. Schützenberger konnte jedoch nur Hydrosulfitlösungen zum Druck verwenden. Er hatte also noch neben anderen Schwierigkeiten mit der Unbeständigkeit des Präparates zu kämpfen. Nach der Entdeckung des Aussalzverfahrens durch die B. A.- u. S.-F. schlug dieselbe die Verwendung der haltbaren Zinknatrium- resp. Calciumdoppelsalze zum Indigodruck in ihrem französischen Patent 306137 vom 10. Dezember 1900 resp. dem entsprechenden deutschen Reichspatent 139217 vor. Hierher gehört auch das versiegelte Schreiben von Zündel Nr. 1345 vom 7. Oktober 1902, in welchem als Druckfarbe Indigo mit dem von Zündel hergestellten schwerlöslichen Zinknatriumhydrosulfit, sowie Soda und eine Verdickung von Senegalgummi Verwendung findet. Da die Hydrosulfite aber schon in der Kälte Indigo reduzieren, was aus den oben erwähnten Gründen schlecht ist, so war weder die Verwendung der Doppelsalze noch die des wasserfreien Hydrosulfits der B. A.- u. S.-F. eine Lösung des Problems. Die wichtigste Vervollkommnung des Indigodruckes mittels der Hydrosulfitderivate bestand in der Einführung seiner Formaldehydverbindungen (Hydro-

---

[1]) Indigo rein, S. 127.

[2]) Schützenberger und Lalande, Bull. Soc. Chim. (2) **20**, 7 (1873); Engl. Patent 3377 (1871).

sulfitformaldehyd und Formaldehydsulfoxylat : Rongalit C pat.) in die Druckerei. Ueber die Entwicklungsgeschichte dieser Verbindungen siehe weiter unten unter „Aetzdruck“ S. 185. Die Formaldehydverbindungen wirken beim Aufdruck auf den Indigo sehr wenig ein, sondern reduzieren erst beim Dämpfen, ohne daß die Reduktion, wie bei der Glukose, weiter als bis zum Indigweiß geht. Die Höchster Farbwerke nahmen am 23. Mai 1903 das D.R.P. 173878, in welchem Hydrosulfitformaldehyd bei Gegenwart sehr stark ätzender Alkalien als Indigodruckfarbe verwendet wird. Während man früher bei der Bereitung von Indigohydrosulfitdruckfarben das zur Lösung des Indigweiß notwendige Alkali in Form von Salzen flüchtiger Säuren (Natriumkarbonat, Natriumacetat usf.) anwendete, kann man nach diesem Patent ätzende Alkalien in großen Mengen zusetzen und erzielt hierdurch eine vorzügliche Ausnutzung des Indigos und eine wesentliche Ersparnis an Reduktionsmitteln. Gegenüber dem Glukosedruck bietet das Verfahren nach A. Starck[1]) folgende Vorteile:

1. größere Einfachheit, weil Farbstoff und Reduktionsmittel in einer Operation auf die Faser gebracht werden. Das Reduktionsmittel wird besser als beim Glukosedruck ausgenutzt, da bei dem Glukoseverfahren das auf den nicht bedruckten Stellen befindliche Reduktionsmittel verloren geht,

2. sind die für ein sicheres Arbeiten notwendigen Versuchsbedingungen leichter einzuhalten als beim Glukosedruck (keine Weiterreduktion des Indigos).

Nach M. v. Gallois[2]) steht der stark alkalische Indigohydrosulfitdruck hinter dem Glukosedruck, was Tiefe und Echtheit der Farbe betrifft, nicht zurück. Der höhere Preis der Hydrosulfitfarbe wird durch den Wegfall der Zuckerpräparation kompensiert.

Dem einzigen übrigbleibenden Nachteile gegenüber dem Glukosedruck, die längere Dämpfdauer, kann nach D.R.P. 179454 vom 8. Juli 1903 der Höchster Farbwerke dadurch abgeholfen werden, daß etwas Glukose zur alkalischen Hydrosulfitformaldehydindigodruckfarbe gesetzt wird.

Das Direktdruckverfahren gestaltet sich mit Formaldehydderivaten des Hydrosulfits folgendermaßen: Der mit der Druckfarbe, z. B. Indigopaste B. A.- u. S.-F. 20 % und Rongalit im Verhältnis 2 : 1 versehene Baumwollstoff wird sehr gut getrocknet und hierauf einige Minuten

[1]) Z. f. Farbenind. **7**, 391 (1908).
[2]) Färberzeitung **1911**, S. 301.

zum Zweck der Reduktion bei etwa 100° C. im Matherplattdampfkasten möglichst trocken und luftfrei gedämpft. Sodann wird gut gewaschen, wobei sich das Indigweiß oxydiert, dann noch gesäuert und geseift.

Indigowolle- und Seidedruck.

Beim Indigowolle- und Seidedruck mit Hydrosulfitformaldehyd muß entsprechend der großen Empfindlichkeit der animalischen Faser für Alkali nur sehr wenig Alkali angewendet werden. Daher empfahl die B. A.- u. S.-F. zunächst in ihrem D.R.P. 139217 vom 1. Dezember 1900 die Verwendung von Doppelsalzen der hydroschwefligen Säure (z. B. Zinknatriumhydrosulfit), die nur wenig Alkali benötigen, dann weiter in dem Zusatzpatent vom 21. Januar 1901 zu ihrem französischen Patent 306137 resp. dem entsprechenden deutschen Reichspatent 141450 vom 13. Dezember 1900 betreffend ein Verfahren zum Bedrucken von Wolle, Seide und Baumwolle mit Indigo statt eines Alkalizusatzes einen Zusatz von Acetin oder Glyzerin oder Türkischrotöl. Auch diese letztgenannten Substanzen sind gerade so wie Alkali imstande, das Indigweiß in Lösung zu halten. Während sich das eben genannte Patent noch auf das Zinknatriumdoppelsalz bezog, bezieht sich das D.R.P. 196693 vom 24. Dezember 1906 der B. A.- u. S.-F. betreffend ein Verfahren zum Bedrucken von tierischer und pflanzlicher Faser auf die Verwendung des Sulfoxylates bei Gegenwart von schwachen Basen, wie z. B. Zinkoxyd, oder schwach alkalisch reagierenden Salzen, wie z. B. Natriumsulfit. Man kann auch direkt Indigweiß aufdrucken, da bei Wolle und Seide dies nicht wie bei Baumwolle zu schlechter Fixierung führt.

Andere Küpenfarbstoffe als Indigo.

Genau so wie Indigo können auch mit Hydrosulfitformaldehyd bei Gegenwart von Soda die anderen Küpenfarbstoffe gedruckt werden, wie z. B. bromierte Indigos, Cibablau, Thioindigorot und Thioindigoscharlach, Helidonrot, Küpenrot B, Cibarot und -violett und Indanthrenfarbstoffe. Für leicht reduzierbare Küpenfarbstoffe wie halogensubstituierte Indigofarbstoffe und Thioindigofarbstoffe ist das Drucken mit Formaldehydhydrosulfit besonders wichtig, da diese Farbstoffe schon mit wenig Aetzalkali oder mit den Karbonaten oder Sulfiten der Aetzalkalien von Hydrosulfitformaldehyd im Dampf reduziert werden. Der Glukosedruck dagegen ist nur mit viel Aetzalkali durchführbar, wobei Tücher, Mitläufer und Druckwalzen stark angegriffen werden.

Hierher gehört auch das deutsche Reichspatent 180069 vom 29. Juli 1903 der Höchster Farbwerke entsprechend dem französischen Patent 349376 resp. dem englischen Patent 6848[04] betreffend ein Verfahren zum Bedrucken mit Indanthren und Flavanthren, wobei die Verwendung von viel Alkali in der Hydrosulfitätzfarbe nötig ist.

Schwefelfarbstoffe.

Die Schwefelfarbstoffe können im Druck auf alkalischem Wege durch Hydrosulfit fixiert werden, da sie, wie bereits erwähnt, in die Leukoverbindungen übergehen. Die Schwefelfarbstoffe werden nach dem Druck durch eine kurze Passage durch den Matherplatt fixiert. Die früheren Schwierigkeiten bei der Verwendung der Schwefelfarbstoffe im Druck durch das Schwärzen der Kupferwalzen sind nach Einführung gereinigter Schwefelfarbstoffe durch das D.R.P. 200818 von L. Cassella & Co. vom 16. Juli 1905 z. B. in der Weise beseitigt worden, daß die Schwefelfarben mit einer Mischung von Hydrosulfit und Glyzerin aufgedruckt werden, wobei die beiden genannten Stoffe die Schwefelfarben in Lösung erhalten[1]). Beim Dämpfen zersetzt sich das Hydrosulfit, und der unlösliche Farbstoff scheidet sich in der Faser ab, wobei die Abscheidung noch durch Kochsalz kräftig unterstützt werden kann. Weitere Literatur über Schwefelfarbstoffdruck siehe bei A. Sansone[2]), C. Favre[3]) und P. Wohl[4]). Nebenbei sei noch erwähnt, daß, wie sich schon aus den Betrachtungen betreffend die Färberei ergibt, auch Gallocyaninfarbstoffe mit Hydrosulfit aufgedruckt werden können.

B. Der Aetzdruck.

Beim Aetzdruck oder Druck mit Enlevagen wird bekanntlich das Zeug zunächst im ganzen gefärbt und nachträglich an bestimmten Stellen durch Aufdrucken von ätzenden Enlevagen oder „Aetzpappen“ und Dämpfen nach dem Aufdruck die Farbe wieder zerstört und so weiß geätzt. Fügt man der Aetzpappe oder „Aetzfarbe“ irgendeinen gegen die Aetze beständigen Farbstoff hinzu, so kann man ihn, wenn man geeignet verfährt, an der geätzten Stelle fixieren und so Bunt-

[1]) Siehe auch D.R.P. 217587 vom 1. Januar 1907 (Chem. Fabr. vorm. Weiler-ter-Meer).

[2]) Rev. Mat. Col. Jan. 1905.

[3]) Bull. Soc. Ind. Mulh. **75**, 104 (1905); Färber-Ztg. **1905**, 300.

[4]) Z. f. Farbenind. **7**, 21 (1908).

ätzen erzielen. Die Aetzen müssen natürlich je nach dem zu ätzenden Farbstoff verschiedene Zusammensetzung haben.

Baumwollätzdruck.

Im folgenden sei nun zunächst die Anwendung des Hydrosulfits und seiner Derivate im Aetzdruck auf Baumwolle, dem wichtigsten, sich immer mehr ausdehnenden Verwendungsgebiet des Hydrosulfits behandelt.

Entwicklung des Hydrosulfitätzdruckes.

Das beim Aetzdruck mit Reduktionsmitteln vorliegende Problem ist das, eine beim Aufdruck (d. i. bei Zimmertemperatur) beständige Aetze zu finden, die beim Dämpfen (ca. 100°) unter Zerfall imstande ist, den Farbstoff zu zerstören. Das Dämpfen seinerseits ist unumgänglich, da nur bei erhöhter Temperatur die Reduktion glatt und schnell vor sich geht. Wir wollen nun sehen, in welcher Weise dieses Problem durch die Hydrosulfitderivate gelöst wurde. Die Anwendung der Hydrosulfite zur lokalen Zerstörung von glatten Färbungen ist schon verhältnismäßig alt, denn schon seit langer Zeit wird in der Druckerei ein Gemenge von Zinkstaub und Bisulfit zum Aetzen von nicht gar zu schwer reduzierbaren Farbstoffen benutzt[1]). Bei diesem Verfahren bildet sich in der Druckfarbe beim Dämpfen aus Zink und neutralem Sulfit (das Bisulfit wird schon vor dem Aufdruck bei Zimmertemperatur durch Zn verbraucht) Hydrosulfit, welches sich unter gleichzeitiger Zerstörung des Farbstoffs in Sulfit verwandelt. Der überschüssige Zinkstaub erzeugt mit letzterem neue Mengen Hydrosulfit, welches weiter die unter ihm liegende Farbe in ungefärbte und lösliche Produkte spaltet. Doch ist bekanntlich das Absetzen des Zinkstaubes in den Gravüren der Druckwalze eine sehr große Schwierigkeit dieses Verfahrens. Diese Schwierigkeit wird auch nicht behoben, wenn man an Stelle des Zinks Aluminium und Kaliumbisulfit[2]) verwendet. Wie übrigens nebenbei bemerkt sei, ist auch an Stelle des Kaliumbisulfits Kaliumsulfit gleich von vornherein zur Verwendung vorgeschlagen worden[3]). Beim Dämpfen spaltet sich, wie bereits angedeutet, infolge von Hydrolyse das Kaliumsulfit in Aetzkali und

---

[1]) D.R.P. 97593.

[2]) D.R.P. 121338 (Kalle & Co.).

[3]) D.R.P. 143048 vom 5. November 1901 (Neue Augsburger Kattunfabrik).

Kaliumbisulfit. Durch Einwirkung des Metalles auf letzteres entsteht dann das Hydrosulfit[1]). Von Bisulfit auszugehen ist unrationell, da das von ihm und Zn bei Zimmertemperatur gebildete Hydrosulfit, bis es zum Dämpfen kommt, längst zersetzt ist. Des weiteren wurde dann versucht, fertige Hydrosulfitlösungen und nach der außerordentlich wichtigen Entdeckung der Aussalzbarkeit der Lösungen durch die B.A.-u.S.-F. auch festes Hydrosulfit im Aetzdruck zu verwenden. Durch Anwendung der festen Hydrosulfite kann man nun allerdings außerordentliche Mengen reduzierenden Agens in den Aetzfarben unterbringen, jedoch macht die übergroße Oxydierbarkeit des Hydrosulfits die Wirkung illusorisch. Die hierher gehörigen Patente der B. A.- u. S.-F. sind die D.R.P. 133478 vom 19. Januar 1900 betreffend ein Verfahren zum Aetzen mit Hydrosulfiten[2]) (Verwendung von konzentrierten Hydrosulfitlösungen oder festem Hydrosulfithydrat, besonders Doppelsalzen mit oder ohne Zusatz von Alkali und Lösungsmitteln wie Glyzerin u. dgl.), sowie der Zusatz D.R.P. 135725 vom 20. Juli 1900 (Verwendung von Bisulfit) und die französischen Patente 297370 vom 19. Februar 1900 und 306137. An diesem Umstand ändert auch nichts die in denselben Patenten vorgeschlagene Verwendung des Zinknatriumhydrosulfits. Schon in der Farbe beginnt sich das Hydrosulfit zu oxydieren. Beim Arbeiten am Rouleaux, wo die Druckpaste fortwährend mit Luft in Berührung kommt, und endlich beim raschen Eintrocknen der Lösung auf der Faser in der heißen Mansarde geht die Zerstörung durch den atmosphärischen Sauerstoff weitgehend vor sich. Die Aetzfarbe kommt somit mehr oder weniger erschöpft in den Dämpfkasten und vermag eine genügende Aetzwirkung nicht mehr zu entfalten. Auch von den Chemikern der Zündelschen Manufaktur[3]) in Moskau wurde die Verwendung eines schwerlöslichen Zinknatriumhydrosulfits, das damals noch fälschlicherweise als ein Zinkhydrosulfit angesehen wurde, für Aetzzwecke versucht, und zwar verwendeten sie das Zinknatriumdoppelsalz bei Gegenwart von anderem Natriumsalz. Während des kurzen Dämpfaktes sollte sich das Zinksalz durch doppelte Umsetzung in lösliches Natriumhydrosulfit verwandeln. Es gelang den Zündelschen Chemikern durch Verwendung einer kristallinischen, dicken, schwerlöslichen, Glyzerin enthaltenden Paste, die mit neutralen Verdickungsmitteln, wie Gummi, vermischt war, das para-Nitranilinrot, einen der wichtigsten Azofarbstoffe, zu ätzen. Der Aetzfarbe setzten

[1]) Vgl. A. Binz, Z. f. Farben- u. Textilchemie **3**, 24 (1904).
[2]) Vgl. auch Oesterreich. Patent 5975 vom 15. Juni 1901.
[3]) Versiegeltes Schreiben 1345 vom 7. Oktober 1902.

die russischen Chemiker noch etwas Natriumacetat zur Umsetzung des Zinksalzes in die Natriumsalze, dann Kochsalz zur Vermehrung der Unlöslichkeit und somit zur Erhöhung der Beständigkeit des Hydrosulfits und endlich noch Zinnoxydulnitrat zur Verstärkung der Aetzkraft hinzu. Auf diese Weise war es sogar möglich, auch den schwerstätzbaren Azofarbstoff, das α-Naphthylaminbordeaux, zu ätzen. Das Verfahren von Zündel wurde von den Höchster Farbwerken übernommen und von ihnen in dem D.R.P. Anm. F 17441 vom 22. August 1903 veröffentlicht. Doch ist auch die Verwendung dieser Aetze infolge Verstopfung der Gravüren, und weil die Druckfarben vor dem Gebrauch in Kugelmühlen fein gemahlen werden müssen, unpraktisch. Die richtige Lösung des Problems erfolgte erst durch die Entdeckung der Formaldehydverbindungen des Hydrosulfits. Ihre Geschichte ist von Heuri Schmid[1]), dessen Aufsätze auch im vorhergehenden und folgenden benutzt sind, genau dargelegt worden. Am 19. März 1899 veranlaßte A. Binz[2]) eine Patentanmeldung der Höchster Farbwerke, in der zwecks Herstellung eines haltbaren konzentrierten Indigweißpräparates das Mischen von Indigweiß, Formaldehyd und Natriumhydrosulfit beschrieben wurde. Sodann ist eine Arbeit von Arthur Pelizza und Louis Zuber[3]) zu nennen, die in einem versiegelten Schriftstück Nr. 1106 am 22. April 1899 bei der Mülhauser Industriellen Gesellschaft deponiert wurde. Der Titel dieser Arbeit lautete: „Weiße Enlevagen auf p-Nitranilinrot und anderen Azofarbstoffen vermittels der Bisulfitverbindungen der Ketone oder Aldehyde und Zinkstaub". Es sollte der Aldehyd oder das Keton sich an das Bisulfit anlagern, und diese stabilen Verbindungen erst beim Dämpfen unter Hydrosulfitbildung reduziert werden. Die Resultate ihrer Versuche finden sich in dem 2 Jahre später erschienenen kurzen Ratgeber für die Anwendung der Teerfarbstoffe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, November 1901, S. 141. Am 1. Dezember 1902 deponierte dann C. Kurz in Darnétal bei Rouen ein versiegeltes Schreiben Nr. 1357, worin er eine Aetzfarbe angab, die auf 400 g Hydrosulfit fest B. A.- u. S.-F. 150 g 40%igen Formaldehyds in 1 kg Farbe enthielt, und die imstande war, bei 4—8 Minuten langem Dämpfen p-Nitranilinrot vollkommen weiß zu ätzen. C. Kurz kümmerte sich nicht um die Bildung und Existenz eines kristallisierbaren Anlagerungsproduktes zwischen Formaldehyd und Bisulfit, und die Wärmeentwicklung beim Mischen

[1]) Chem.-Ztg. **28**, 739—744 (1904) u. **29**, 609—613 (1905).
[2]) Z. f. Farben- u. Textilind. **4**, 161 (1905).
[3]) Bull. Soc. Ind. Mulh. **70**, 49 (1900).

jener Stoffe scheint ihm entgangen zu sein. Er konstatiert aber, daß die Aetzfarbe p-Rot im Dampfe ätzt, während Hydrosulfit allein dies nicht tut. Doch hat Kurz zu wenig Aldehyd dem Hydrosulfit zugesetzt, da auf 1 Hydrosulfitmolekül 2 Moleküle Formaldehyd kommen. Die Folge davon ist eine leichte Zersetzlichkeit der Aetzfarbe. Das nicht durch Formaldehyd abgesättigte Hydrosulfit oxydiert sich nach der Gleichung

$$Na_2S_2O_4 + O + H_2O = 2\,NaHSO_3$$

unter Bildung von Bisulfit. Dieses letztere zersetzt wieder einen äquivalenten Teil von Formaldehydhydrosulfit unter Bildung von Bisulfitformaldehyd und freiem Natriumhydrosulfit, welch letzteres sich wieder oxydiert usf. Außerdem wirkt auch noch die Reaktion

$$Na_2S_2O_4 + 2\,NaHSO_3 = 2\,Na_2SO_3 + H_2S_2O_4$$

und

$$2\,Na_2S_2O_4 + H_2O = Na_2S_2O_3 + 2\,NaHSO_3$$

beschleunigend auf die Zersetzung ein. Bei Vermehrung des Formaldehydzusatzes bleibt diese Zersetzung aus. Da Kurz zu festem Hydrosulfithydrat der B. A.- u. S.-F. Formaldehyd setzte, also nicht von einem fertigen Formaldehydderivat ausging, so ist seine Darstellungsmethode nicht in die Praxis eingedrungen. Dagegen gelang es den Zündelschen Chemikern Charles Schwartz, Lucien Baumann, K. Sünder und G. Thesmar die festen, reinen Hydrosulfitformaldehydverbindungen darzustellen. Ihre Entdeckung ist neben die der Aussalzbarkeit von Hydrosulfitlösungen durch die B. A.- u. S.-F. zu stellen. Ihre Arbeit ist in einem versiegelten Schreiben vom 15. Dezember 1902 Nr. 1361 niedergelegt. C. Kurz trat sein Verfahren an Descamps in Lille ab, der sein Redo (ein Calciumhydrosulfit) mit Aldehyd versetzte, und dem es ebenfalls unabhängig von den Zündelschen Chemikern auf Anregung von Kurz gelang, Hydrosulfitformaldehyd zu isolieren. Descamps trat sein Verfahren für Deutschland an Leopold Cassella & Co. in Frankfurt a. M. ab, während die Höchster Farbwerke die Konzessionäre der Manufaktur Emil Zündel für die Hydrosulfitformaldehydverbindungen wurden. Das Cassellasche Produkt heißt Hyraldit, das der Höchster Farbwerke Hydrosulfit N.F. Des weiteren gelang es endlich noch den Zündelschen Chemikern Baumann, Thesmar und Frossard[1]) einerseits und den Chemikern der B. A.- u. S.-F. Reinking, Dehnel und Labhardt[2]) anderseits,

[1]) Rev. Gén. Mat. Col. **8**, 353 (1904); Bull. Soc. Ind. Mulh. **74**, 348 (1904); Z. f. Farbenind. **4**, 292 (1904).

[2]) Ber. **38**, 1069—1080 (1905).

das Hydrosulfitformaldehyd in seine Komponenten, das Formaldehydbisulfit und das Formaldehydsulfoxylat zu spalten, welch letzteres Produkt die doppelte Aetzkraft als das Formaldehydhydrosulfit besitzt und von der B. A.- u. S.-F. als Rongalit in den Handel gebracht wurde. Durch die außerordentliche Stabilität dieser Verbindungen bei tiefer Temperatur und durch ihre Spaltung unter Einwirkung des Dampfes in naszierendes Natriumhydrosulfit bzw. Sulfoxylat ist nach der Aussage von Henri Schmid, eines bekannten Koloristen, ein geradezu idealer Rongeant geschaffen: ein Salz, das sich in schier unbegrenzten Mengen in Wasser löst, mit dem Verdickungsmittel gemischt sich wochenlang ohne Einbuße an Reduktionsvermögen hält, sich ausgezeichnet druckt und doch in wenigen Minuten unter absoluter Intaktlassung der Gespinstfasern die resistentesten, unlöslich auf der Faser abgelagerten Azofarbstoffe, wie p-Rot, beim Dämpfen in blendendes Weiß ätzt, in ein Weiß von untadelhafter Permanenz beim Lagern. Schmid stellt die Sulfoxylatätze neben die im Aetzdruck gebräuchlichen Oxydationsätzen, vor allem die Jeanmairesche Chloratprussiatätze, bei welcher dem Natriumchlorat in kurzem Dämpfprozeß der Sauerstoff unter glatter Reduktion zu Kochsalz entlockt und zur Verbrennung einer großen Zahl von Farbstoffen auf dem Gewebe verwendet wird. Natriumchlorat plus Blutlaugensalz und Natriumhydrosulfit plus Formaldehyd sind die beiden mächtigsten Zerstörungsmittel der Farbstoffe in Aetzdruck, sagt H. Schmid zur Zeit der Entdeckung des Sulfoxylats (1904); die Beizenfarbstoffe (Alizarin) weichen dem Sauerstoff, die Azofarbstoffe (p-Rot und α-Naphthylaminbordeaux) dem Wasserstoff.

Die folgenden Ausführungen beziehen sich dementsprechend nur auf die Verwendung der Formaldehydhydrosulfite, resp. Sulfoxylate, und nicht auf freies Hydrosulfit.

Operationen beim Aetzen mit Hydrosulfit-Formaldehyd im allgemeinen.

Man druckt auf den zu ätzenden Stoff die Aetzfarbe auf, dämpft in einem möglichst luftfreien Dämpfapparat, gewöhnlichem Matherplatt oder eigens konstruierten Apparat der Höchster Farbwerke, Kalle & Co. oder Simon und Weckerlin[1]), in dem die Reduktion des Farbstoffs durch das Hydrosulfit vor sich geht, entfernt dann die Reduktionsprodukte, wobei man je nach den angewandten Farbstoffen den Stoff durch verschiedene Bäder nimmt, seift, wäscht gut aus und trocknet.

[1]) Z. f. Farbenind. 5, 12 u. 93 (1906).

Aetzen der einzelnen Farbstoffklassen.

Man teilt die verschiedenen künstlichen organischen Farbstoffe bekanntlich[1]) nach Art ihrer Anwendung in folgende 8 Klassen ein:

1. Saure Farbstoffe, meist Natronsalze von Sulfo- oder Karbonsäuren oder Nitrokörper. Hierher gehören die meisten Azofarbstoffe. Sie färben Wolle und Seide direkt im sauren Bade; für Baumwolle sind sie nicht geeignet.

2. Basische Farbstoffe oder Tanninfarbstoffe, meist salzsaure Salze von Farbbasen. Wolle und Seide werden durch sie direkt gefärbt, Baumwolle mit Hilfe von Tannin. Vertreter: Fuchsin, Auramin, Chrysoidin, Methylenblau.

3. Salzfarben (substantive Baumwollfarbstoffe), die unter Zusatz von Salzen direkt aufgefärbt werden und zwar auf Baumwolle, Wolle und Seide. Sie sind meistens Natronsalze von Sulfo- oder Karbonsäuren. Vertreter: Benzidinfarbstoffe und Primulinfarbstoffe.

4. Schwefelfarben färben in alkalischer Schwefelalkalilösung Baumwolle, wobei aber die Bildung der Farbe meistens nach Aufnahme des Farbstoffs durch Oxydation erfolgt.

5. Küpenfarbstoffe sind solche, die infolge ihres indifferenten chemischen Charakters nicht auf die Faser gehen und nur durch Reduktion und darauffolgende Oxydation auf der Faser befestigt werden. Vertreter: Indigo, Indanthren.

6. Beizenfarbstoffe haben sauren Charakter und werden mit Beizen an der Faser befestigt. Vertreter: Alizarinfarbstoffe.

7. Entwicklungsfarben sind unlöslich, werden deshalb erst auf der Faser erzeugt. Vertreter: Eisfarben wie p-Nitranilinrot, α-Naphthylaminbordeaux und Anilinschwarz.

8. Albuminfarben mittels eines Klebemittels, z. B. Albumin, auf der Faser befestigt.

Für den vorliegenden Zweck sind die Farbstoffe in zwei Klassen zu teilen, nämlich in eine Klasse, die durch das Hydrosulfit nur in die Leukoverbindungen übergeführt wird und somit sich leicht durch Oxydation wieder regeneriert, und in die zweite Klasse, die solche Farbstoffe umfaßt, welche durch Hydrosulfit bei der Reduktion vollkommen aufgespalten werden. In die erste Klasse gehören die Küpenfarbstoffe und Schwefelfarben (die Beizenfarben können bei ihnen anhangsweise erwähnt werden), alle übrigen Farbstoffe gehören der

[1]) Georgievics, Farbenchemie, 3. Aufl., S. 3.

zweiten Klasse an. Innerhalb jeder Farbstoffklasse ordnet man die Stoffe am besten nach der Farbe und bespricht zuerst Weiß- und dann Buntätzen.

Küpenfarbstoffe.

Der wichtigste aller Küpenfarbstoffe ist, wie schon mehrfach erwähnt, der Indigo. Er spielt auch im Aetzdruck die hervorragendste Rolle.

Indigoätzdruck.

Der Indigoätzdruck ist der jüngste, aber sehr entwicklungsfähige Zweig des Aetzdrucks. Zunächst sei die Weißätze besprochen.

Die Aetzverfahren für Indigo, die an Wichtigkeit sowohl das mechanische als chemische Reservageverfahren übertreffen, waren bis vor kurzer Zeit ausschließlich Oxydationsverfahren, und zwar die Mercersche Aetze mit Blutlaugensalz, die Köchlinsche Chromatätze, das Chloratätzverfahren von Jeanmaire, das Binder-Brandtsche Bromürbromatätzverfahren und schließlich die Nitratätze von Freiberger. Durch alle diese Verfahren wird der Indigo durch Oxydation zerstört und in ein leicht von der Faser abzulösendes Produkt, das Isatin:

$$C_6H_4<\begin{matrix}N\\CO\end{matrix}>C(OH)$$

übergeführt. Nach Reinking[1]), dessen Vorträge auf der ersten und zweiten Hauptversammlung des Vereins der Chemikerkoloristen in Dresden 1909 resp. Frankfurt a. M. 1910 über „Die Entwicklung des Aetzens von Indigo mit Reduktionsmitteln“ und „Fortschritte beim Aetzdruck von Indigo mit Formaldehydsulfoxylaten“ im folgenden benutzt sind, sind die Chromat- und die Chloratätze für den Indigoartikel die heute herrschenden Verfahren. Die Sulfoxylatätzmethode hat sich erst in den letzten beiden Jahren hinzugesellt. Reinking präzisiert die Anforderungen, die an ein gutes Aetzmittel zu stellen sind, im allgemeinen dahin, daß es, gleichgültig, ob es oxydierend oder reduzierend wirkt, die Faser nicht merklich schwächen darf, daß es sich zweitens ohne Schwierigkeit drucken lassen muß, und drittens muß es den Farbstoff durch eine der technischen Operationen rasch und vollständig in eine gegen den Sauerstoff und Feuchtigkeit unempfindliche und so leichtlösliche Verbindung überführen, daß sie sich durch die technisch gegebenen Waschoperationen vollständig von der Faser entfernen läßt.

---

[1]) Färber-Ztg. (Lehne) **1910**, 25—32; ibid. 243—246.

Nun haben die vorhin erwähnten Oxydationsmethoden bekanntlich den Nachteil, daß sie die Faser schwächen, und weiter auch, daß sie einen sehr diffizilen Teil der Druckmaschine, nämlich die Rackeln, durch Oxydation sehr schnell abnutzen. Was nun das Reduktionsätzverfahren anlangt, so zeichnet es sich vor dem Oxydationsverfahren dadurch aus, daß die Faser vollständig geschont wird. Auch sind die bei den Reduktionsmethoden häufigst gebrauchten Sulfoxylate bequem und sicher druckbar. Da der Indigo aber im alkalischen Medium in das Alkalisalz des Indigweiß übergeführt wird, also in eine zwar leichtlösliche, aber nicht luftbeständige Verbindung, so ist die dritte der oben gestellten Bedingungen bei der Sulfoxylatätze nicht erfüllt, und es liegt eine beträchtliche Schwierigkeit vor.

Hat man nämlich das mit Indigo bedruckte Zeug geätzt, so gelingt es nicht so leicht, das Indigweiß, ohne daß es sich wieder teilweise zu Indigo an der Luft oxydiert, vollständig herunterzulösen. Die Folge davon ist wieder, daß man nicht schöne Weißätzen erhält, sondern mehr oder minder vergrünte.

Man kann nun diese Schwierigkeit dadurch zu umgehen suchen, daß man die Reduktion über das Indigweiß hinaus weiterzutreiben sucht, so daß der Indigo seinen Farbstoffcharakter verliert. Auf diesem Gedanken beruht das älteste Verfahren für Indigoreduktionsätzen, nämlich das im Jahre 1896 veröffentlichte D.R.P. 97 593 der B. A.- u. S.-F. Nach diesem Patente wird ein Gemenge von Zinkstaub-Bisulfit unter Zusatz von Acetin bei erhöhter Temperatur als Aetze verwendet und nachher 1 Stunde lang bei $^1/_2$ Atm. Ueberdruck gedämpft. Auf diese Weise kann man das Indigoweiß vollständig zerstören. Man erzielt aber keine reinen Weißeffekte. Außerdem hat dieses Verfahren bekanntlich den Nachteil, daß durch das in Pulverform angewendete Zink die Gravüren in der Druckwalze sich außerordentlich leicht versetzen. Ein zweites Aetzverfahren, das hier nur erwähnt sei, nämlich das mit essigsaurem Zinn, hat ebenfalls keinen besseren Erfolg. Jedes Verfahren, das auf die vollständige Zerstörung des Indigos hinarbeitet, wird stets mit häßlichen, von der Faser schwer entfernbaren Produkten der Ueberreduktion zu rechnen haben.

Man kann nun einen zweiten Weg, die Schwierigkeiten zu überwinden, einschlagen, indem man nämlich den durch Dämpfen geätzten Stellen durch Zufuhr eines starken Ueberschusses an Reduktionsmitteln die für die Weiterverarbeitung notwendige Widerstandsfähigkeit gegen Luft und Feuchtigkeit verleiht, dabei aber die Reduktion nur bis zum Indigweiß treibt. Diese Methode liegt sowohl bei Anwendung von

alkalischem Zinnoxydul, als auch bei Anwendung der Glukose vor, worauf hier jedoch nicht näher eingegangen werden kann.

Auch bei dem reinen Hydrosulfit (keine CH_2O-Verbindungen) hat man Vorschläge gemacht, die auf einer Anwendung dieser Methode beruhen, wie dies z. B. das englische Patent 19528 (1908) Ashworth zeigt, doch sind bekanntlich die Hydrosulfite infolge ihrer ungenügenden Haltbarkeit in Lösung nicht für Zwecke des Zeugdrucks zu verwenden. Die unlöslichen oder die durch besondere Zusammensetzung der Farben ungelöst gehaltenen löslichen und deshalb aber beständigen Hydrosulfite[1]) verstopfen ebenso wie der Zinkstaub die Gravüren der Walzen und sind deshalb unbrauchbar. Dagegen liegt das geeignete Reduktionsmittel in der Gestalt des Natriumformaldehydsulfoxylats vor, bei dem aber die erwähnte Schwierigkeit der Rückoxydation des Indigweiß nur durch besondere Vorsicht übergangen werden kann. Dieser Stoff ist, wie mehrfach erwähnt, leicht in Wasser löslich, ist in fester Form wie in Lösung, selbst bei höherer Temperatur, genügend luftbeständig, und hinsichtlich seines Reduktionsvermögens besitzt er die wertvolle Eigenschaft, daß es unter gewöhnlichen Verhältnissen latent ist, aber im gegebenen Moment sozusagen stoßweise ausgelöst werden kann. Man kann nun durch Aufdrucken einer verdickten 10%igen Sulfoxylatlösung allein ohne weiteren Zusatz, darauf folgendes Dämpfen und Abziehen des reduzierten Indigos mit kochendem, stark verdünntem Alkali, auf ziemlich dunkeln Indigofärbungen reine Weißeffekte erzielen, wenn man die Dämpfdauer über die für Aetzen mit Sulfoxylaten sonst übliche Dauer verlängert[2]).

Um die Dämpfdauer zu verkürzen, kann man sich verschiedener Katalysatoren bedienen. Bekanntlich geht die Reduktion des Indigos in alkalischer Lösung bedeutend schneller als in neutraler oder saurer Lösung vor sich. Auch wird durch Zusatz von Alkalien die Aetzfarbe haltbarer, doch kann man nicht einfach Aetzalkali zu der Farbe setzen, da bekanntlich das Indigweiß in alkalischer Lösung auch wieder erheblich luftempfindlicher als in neutraler Lösung ist. Dagegen sind schwach alkalisch wirkende Substanzen wertvolle Hilfsmittel.

Als solche alkalische Katalysatoren sind Seife, Zinkoxyd und Alkalisulfit anzusehen. Die Verwendung von Seife findet sich in dem

---

[1]) D.R.P. 186442, 186443, 191495 B. A.- u. S.-F.

[2]) Vgl. auch versiegeltes Schreiben 1588 vom 23. Dezember 1905 und 1624 vom 6. April 1906 von R. Aubert.

ersten in der Literatur veröffentlichten Indigosulfoxylatätzverfahren von Dr. Haller[1]). Der Zusatz von Zinkoxyd zu den Sulfoxylaten stammt von der Firma L. Cassella & Co.[2]). Das Zinkoxyd wirkt erstens als weißes Deckmittel, das der Faser mechanisch anhaftet und Unvollkommenheiten verdeckt, sowie auch chemisch, indem das Zinkoxyd als Base die sauren Zersetzungsprodukte des Formaldehydsulfoxylats aufnimmt und eine vorzeitige Zersetzung desselben verhindert. Die Verwendung von normalem Alkalisulfit, das bekanntlich alkalisch reagiert, entstammt Vorschriften der Badischen Anilin- und Sodafabrik.

Saure Katalysatoren sind für die Sulfoxylatätze bekanntlich nicht verwendbar, da letztere selbst gegen schwache organische Säuren recht empfindlich ist. Ein ganz schwach saurer Stoff, der noch einigermaßen verwendbar ist, liegt in dem Acetin vor.

Dagegen lassen sich selbstverständlich diejenigen Reduktionsvermittler, welche bei dem Aetzen des α-Naphthylaminbordeaux, desjenigen Azofarbstoffs, der am schwersten ätzbar ist, gute Dienste leisten (siehe weiter unten S. 199), auch hier verwenden. Von diesen Katalysatoren (siehe weiter unten) seien erwähnt: das Eisenoxyd, das Anthrachinon[3]) und eine Reihe von seinen Derivaten, der Indigo und alle anderen Küpenfarbstoffe, wie Schwefelfarbstoffe und Indanthrene. Es ist übrigens möglich, auch Katalysatoren verschiedener oben aufgezählter Klassen gemeinsam wirken zu lassen, da sie sich gegenseitig fördern. Man kann z. B. dem Rongalit Anthrachinon, Zinkweiß und neutrales Natriumsulfit zusetzen.

Was nun die weiteren Operationen des Verfahrens nach dem Aufdruck anlangt, so ist zu bemerken, daß der Dampf annähernd luftfrei sein soll, auch ist eine mäßige Ueberhitzung um einige Grade vorteilhaft, um die nötige Trockenheit zu gewährleisten, da andernfalls die Gefahr einer vorzeitigen Rückoxydation des Indigos vorhanden ist. Die letzte Operation besteht in der Entfernung des Indigoweiß von der Faser in siedendem, verdünntem Aetzalkali[4]). Die Schwierigkeit bei dem Verfahren mit Hilfe der bisher geschilderten Aetzfarben besteht, wie gesagt, darin, die Ware nach dem Austritt aus dem Dämpfer in möglichst kurzer Zeit in das Abziehbad hineinzubekommen, bevor eine Rückoxydation des Indigos eintritt.

---

[1]) D.R.P. 194878 vom 8. September 1905.

[2]) D.R.P. 166783 vom 19. Januar 1904; Französ. Patent 348071 vom 27. Januar 1904; Engl. Patent 2573[04].

[3]) D.R.P. 213583 vom 12. Dezember 1907 (Kalle & Co.).

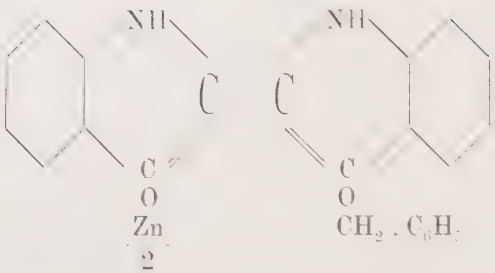
[4]) Siehe auch D.R.P. 212792 vom 24. September 1907 (Kalle & Co.).

Man sieht also, daß bei dem geschilderten Verfahren die Sulfoxylate als Aetzmittel dienen, während sie bei dem direkten Indigodruck Fixationsmittel sind. Daß die Sulfoxylate nach beiden Richtungen dienen können, ist weiter nicht wunderbar. Verwendet man sie als Aetzmittel, so führen sie das mit der Faser verbundene Indigo in das alkalilösliche Indigweiß über. Bringt man die Faser sodann mit viel alkalischem Wasser zusammen, so verteilt sich entsprechend dem Verteilungssatze das Indigweiß zwischen Faser und Abziehbad, was bei einer genügend großen Menge des letzteren auf vollständiges Abziehen hinauskommt. Beim direkten Indigodruck dagegen bildet sich an der bedruckten Stelle eine konzentrierte Lösung von alkalischem Indigweiß, wobei sich wiederum letzterer Stoff dem Verteilungssatz entsprechend zwischen Lösung und Faser verteilt, d. h. bei sehr kleiner Menge des Lösungsmittels, d. i. großer Konzentration, geht auch sehr viel Indigweiß auf die Faser. Da man nun letzteres trocken dämpft und vor seiner Oxydation zu Indigo nicht mehr mit Wasser in Berührung bringt, wird es fixiert. Es ist aber zu betonen, daß neben der Konzentration die Temperatur eine ausschlaggebende Rolle bei der verschiedenen Wirksamkeit der Sulfoxylate spielt.

Das Indigoätzverfahren ist nun in der letzten Zeit von der B. A.- u. S.-F. soweit vervollkommnet worden, daß die oben erwähnten Schwierigkeiten vollständig überwunden erscheinen. Es existiert nämlich noch eine bis jetzt nicht erwähnte Klasse von Reduktionsvermittlern, d. s. die Ammoniumbasen, deren Wirksamkeit von der B. A.- u. S.-F.[1]) entdeckt wurde. In diese Klasse gehören eine Reihe von Farbstoffen, Indulinscharlach, Methylenblau B G, Rhodamin B und vor allem Dimethylphenylbenzylammoniumchlorid. Dieser letztere Stoff kann nun in folgender Weise Verwendung finden:

Läßt man das Sulfoxylat bei Gegenwart von Zink in Form seines Oxydes, Hydroxydes oder Karbonates und der erwähnten Ammoniumbase auf Indigo einwirken, so erhält man als Reduktionsprodukt einen vollkommen unlöslichen (sowohl in Wasser, Seife, Säuren als Alkalien unlöslichen) glänzend gelbroten bis orangeroten Farbstoff. Wie weiter von der B. A.- u. S.-F. gezeigt wurde, spielt bei der Bildung dieses Farbstoffes nur der Alkarylrest der Ammoniumbase eine wesentliche Rolle, da auch durch Einwirkung von Benzylchlorid allein bei Gegenwart von Zink und Sulfoxylat auf Indigo der gelbe Farbstoff entsteht, dessen Konstitution nach Reinking wahrscheinlich

[1]) D.R.P. 184381 vom 1. März 1906.



sein dürfte. Dieselbe Reaktion zeigt nun nicht allein der Indigo, sondern seine sämtlichen Derivate und weiter noch die ganze Klasse der indigoiden Farbstoffe. Daher führen analoge Reaktionen auch alle den Familien des Cibavioletts, des Thioindigos, des Indigorubins, des Thioindigoscharlachs, des Erythrens und endlich noch des Alizarinindigos angehörigen Farbstoffe aus. Die mit diesen verschiedenen Farbstoffen entstehenden Benzylverbindungen unterscheiden sich aber durch ihre Nuancen und ihre Löslichkeit. Läßt man nun die Reaktion mit einem im Alkarylrest sulfierten Stoff vor sich gehen, so erhält man als Reaktionsprodukt des Indigos eine lösliche, unvergrünliche Verbindung [1]). Während man mit dem von der B. A.- u. S.-F. in den Handel gebrachten Aetzsalz O, das später den Handelsnamen Leukotrop O erhielt, schöne Gelbeffekte auf Indigo erzielen kann, kann man mit dem Aetzsalz W oder Leukotrop W tadellose Weißätzen auf Indigo herstellen [2]). Das Leukotrop O enthält also, dem ersten Weg entsprechend, neben Zinksalz nicht sulfierte Alkarylverbindungen, während das Leukotrop W sulfierte Alkarylverbindungen ohne Zinksalz enthält. Dieses letztere Aetzsalz wird von der B. A.- u. S.-F. in Mischung mit Rongalit in Form eines handlichen und leichtlöslichen Pulvers unter dem Namen Rongalit C L in den Handel gebracht. Nach Reinking wird das Leukotropverfahren im Indigoartikel eine ähnliche Umwälzung hervorrufen, wie sie die Einführung der Formaldehydsulfoxylate im Aetzdruck der Azofarbstoffe, der weiter unten besprochen werden soll, hervorgerufen hat [3]).

---

[1]) Siehe D.R.P. 229023 vom 11. Februar 1910 (B. A.- u. S.-F.)., Zusatz zu D.R.P. 184381.

[2]) Vgl. auch Französ. Patent 414937 vom 14. September 1910 (B. A.- u. S.-F.), betreffend ein Verfahren zum Aetzen von Küpenfarbstoffböden unter Zusatz von organischen Ammoniumbasen, D.R.P. 231543, 235879 usf.

[3]) Erwähnt sei hier noch D.R.P. 204565 vom 27. Februar 1907 von Maxim Schwarz, der zur sulfoxylathaltigen Aetzfarbe für Indigo primäre, sekundäre oder tertiäre Amine fügt, so daß sich wahrscheinlich in der Druckfarbe die Aminoderivate des Formaldehyds bilden.

Was die Buntätze des Indigos mit Hydrosulfit anlangt, so ist oben eine gelbe Illumination erwähnt worden. Dadurch, daß man dem Sulfoxylat (ohne Alkarylverbindung) Indanthren oder Algolfarbstoffe zusetzt, ist man imstande, auch entsprechende andere Illuminationen auf Indigo zu erzeugen [1]).

Ganz in Analogie zum Indigo kann man auch auf den anderen Küpenfarbstoffen, z. B. Thioindigorot [2]) usf., Aetzungen erzeugen.

Schwefelfarbstoffe.

Den Küpenfarbstoffen stehen auch hier wieder die Schwefelfarbstoffe am nächsten. Da sie sich durch Sulfoxylat in die löslichen Leukoverbindungen überführen lassen, können sie auch durch dieses geätzt werden. Anderseits lassen sie sich mit demselben Aetzmittel vereinigt zu Illuminationszwecken verwenden.

Beizenfarbstoffe.

Von den Beizenfarbstoffen sei bloß der wichtigste, das Türkischrot (Alizarinrot) erwähnt, das mit alkalischem Hydrosulfit N F, dem Indanthren oder Indigo einverleibt ist, blau geätzt wird. Auf diese Weise kann der wichtige Blaurotartikel hergestellt werden [3]).

Azofarben, insbesondere Eisfarben.

Eine sehr wichtige Anwendung finden die Hydrosulfitderivate bei der Aetzung der erst auf der Faser durch Diazotieren erzeugten Eisfarben, von denen als die wichtigsten Paranitranilinrot und α-Naphthylaminbordeaux besprochen seien.

Weißätzen von Eisfarben, besonders Pararot und α-Naphthylamingranat.

Das Pararot wird bekanntlich durch Diazotieren von para-Nitranilin nach der Gleichung

$$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HCl + HNO_2 = 2\,H_2O + NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N{\overset{N}{\underset{Cl}{\diagup\!\diagdown}}}$$

und Kuppeln mit β-Naphthol:

---

[1]) Vgl. hiezu auch das versiegelte Schreiben der Manufaktur E. Zündel vom 19. Dezember 1910 (L. Baumann, G. Thesmar, L. Lantz und Fr. Noelting).

[2]) Frossard und Fleisher, Versiegeltes Schreiben 1694 vom 4. Januar 1907 sowie D.R.P. 200927 vom 18. Januar 1907 resp. Zusatz 209122 vom 7. Juni 1907 und Zusatz 212791 vom 24. September 1907 (Kalle & Co.).

[3]) Vgl. die Anmerkung 1 auf dieser Seite.

Farbwerke (D.R.P. 180727 vom 1. Dezember 1905), daß aromatische Aminobenzylbasen (Solidogen), insbesondere aber Einwirkungsprodukte von Formaldehyd auf Xylidin und ähnliche Amidobasen Katalysatoren für die in Rede stehende Aetzwirkung sind (oxalsaures Salz eines Anhydroformanilids) und brachten unter dem Namen Rodogen einen entsprechenden Zusatz zur Aetzfarbe in den Handel[1]).

Die Wirksamkeit von aromatischen Amidobasen fanden auch fast gleichzeitig L. Baumann, G. Thesmar und A. Hug[2]) (versiegeltes Schreiben Nr. 1559 vom 28. August 1905) und A. Scheunert und J. Frossard (versiegeltes Schreiben Nr. 1574 vom 8. Dezember 1905).

Wilhelm[3]) beobachtete, daß auch gewisse Farbstoffe als Wasserstoffüberträger dienen können, wie z. B. Indigo (versiegeltes Schreiben Nr. 1566 vom 6. September 1905) oder Nitroalizarin (versiegeltes Schreiben Nr. 1581 vom 29. November 1905) oder endlich Setopalin (versiegeltes Schreiben Nr. 1594). Weiter fand dann die B. A.- u. S.-F. die wichtige katalytische Wirkung von sehr kleinen Zusätzen von Indulinscharlach zur Aetzfarbe (D.R.P. 184381 vom 1. März 1906 betreffend die Einverleibung von Salzen der organischen Ammoniumbasen oder von freien Ammoniumbasen in die Aetzfarbe). Statt Indulinscharlach kann auch Patentblau verwendet werden (D.R.P. 188700 vom 25. August 1906 der Höchster Farbwerke), doch müssen größere Mengen dieses Farbstoffes zugesetzt werden. Für das Aetzen von α-Naphthylaminbordeaux wurden nun von der B. A.- u. S.-F. der Rongalit C Spezial, von den Höchster Farbwerken Hydrosulfit NF konz. spez., von L. Cassella & Co. Hyraldit A spez. in den Handel gebracht, welche Marken Formaldehydsulfoxylat oder Formaldehydhydrosulfit mit den entsprechenden Katalysatoren sind[4]).

L. Cassella & Co. umging die Schwierigkeit beim Aetzen des Bordeaux in seinem D.R.P. 181721 vom 11. Februar 1906 (Fr. Pat. 372884) dadurch, daß er bei der Erzeugung des Farbstoffs statt β-Naphthol ein Gemenge von diesem und β-Naphtholsulfosäure am besten 2,7 Säure verwendete, wobei ein leicht ätzbares Bordeaux entsteht.

---

[1]) Bonn, Z. f. Farbenind. **5**, 257 (1906). Hierher gehören auch die D.R.P. 188837, Kl. 12q, 192243, Kl. 8n, u. 197929, Kl. 12q der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Vgl. auch das Aetzen mit nitrilomethylensulfoxylsauren Salzen nach D.R.P. 231487, Kl. 8n, der Chemischen Fabrik von Heyden.

[2]) Z. f. Farbenind. **5**, 221 (1906).

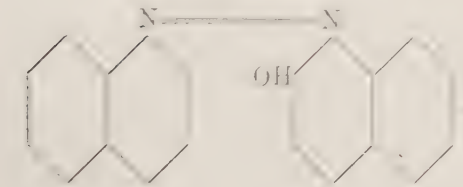
[3]) Bull. Soc. Ind. Mulh. **76**, 75—93 (1906).

[4]) Ludwig, Z. f. Farbenind. **5**, 453 (1906).

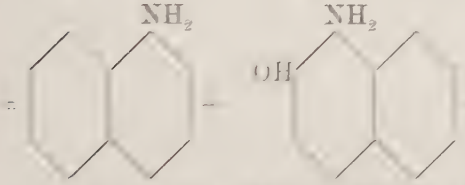
Endlich fand noch K. Sünder[1] die katalytische Wirksamkeit des Anthrachinons für den vorliegenden Aetzzweck.

Die Wirksamkeit des Anthrachinons ist durch N. Planowsky[2] aufgeklärt. Das Sulfoxylat reduziert das Anthrachinon zu Oxanthranol, welches das α-Naphthylaminbordeaux spaltet und sich dabei wieder oxydiert. Dann wird es wieder vom Sulfoxylat reduziert usf. Die Reduktion geht über die Zwischenstufen schneller vor sich als bei direkter Einwirkung. Das Reaktionsschema ist folgendes:

$$2C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!C_6H_4 + 2(Na_2S_2O_4 \,.\, 2HCOH) + 6H_2O =$$
$$= 2C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CHOH\\CO\end{matrix}\!>\!C_6H_4 + 4H_2C\!<\!\begin{matrix}OH\\—O\,.\,S\!<\!\begin{matrix}O\\ONa\end{matrix}\end{matrix} \quad \Big| \text{ I}$$



$$- 2C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CHOH\\CO\end{matrix}\!>\!C_6H_4 =$$



$$- 2C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!C_6H_4 \quad \Big| \text{ II}$$

Die Ketoverbindungen des Hydrosulfits wirken, wie übrigens noch erwähnt sei, stärker ätzend als die Formaldehydverbindung[3], was mit ihrer größeren Unbeständigkeit zusammenhängt. Betreffs einer Zusammenstellung der Katalysatoren für die Aetze von α-Naphthylaminbordeaux siehe Henri Schmid[4]. Endlich soll an dieser Stelle noch erwähnt werden, daß Hydrosulfit zum Reinigen des Weiß der mit Eisfarben bedruckten Waren verwendet wird.

Buntätzen von Eisfarben.

Die Buntätzen auf Böden mit Azofarben werden hergestellt, indem man der gewöhnlichen Weißätze Farbstoffe einverleibt, welche

---

[1] Versiegeltes Schreiben 1621 v. 1622 vom 26. März 1906. D.R.P. 186050 vom 6. April 1906.

[2] Z. f. Farbenind. 6, 109 (1907).

[3] D.R.P. 177171 vom 12. Dezember 1904 (Höchst).

[4] Bull. Soc. Ind. Mulh. 76, 222 (1906); Z. f. Farbenind. 6, 56 (1907).

Farbwerke (D.R.P. 180727 vom 1. Dezember 1905), daß aromatische Aminobenzylbasen (Solidogen), insbesondere aber Einwirkungsprodukte von Formaldehyd auf Xylidin und ähnliche Amidobasen Katalysatoren für die in Rede stehende Aetzwirkung sind (oxalsaures Salz eines Anhydroformanilids) und brachten unter dem Namen Rodogen einen entsprechenden Zusatz zur Aetzfarbe in den Handel[1]).

Die Wirksamkeit von aromatischen Amidobasen fanden auch fast gleichzeitig L. Baumann, G. Thesmar und A. Hug[2]) (versiegeltes Schreiben Nr. 1559 vom 28. August 1905) und A. Scheunert und J. Frossard (versiegeltes Schreiben Nr. 1574 vom 8. Dezember 1905).

Wilhelm[3]) beobachtete, daß auch gewisse Farbstoffe als Wasserstoffüberträger dienen können, wie z. B. Indigo (versiegeltes Schreiben Nr. 1566 vom 6. September 1905) oder Nitroalizarin (versiegeltes Schreiben Nr. 1581 vom 29. November 1905) oder endlich Setopalin (versiegeltes Schreiben Nr. 1594). Weiter fand dann die B. A.- u. S.-F. die wichtige katalytische Wirkung von sehr kleinen Zusätzen von Indulinscharlach zur Aetzfarbe (D.R.P. 184381 vom 1. März 1906 betreffend die Einverleibung von Salzen der organischen Ammoniumbasen oder von freien Ammoniumbasen in die Aetzfarbe). Statt Indulinscharlach kann auch Patentblau verwendet werden (D.R.P. 188700 vom 25. August 1906 der Höchster Farbwerke), doch müssen größere Mengen dieses Farbstoffes zugesetzt werden. Für das Aetzen von α-Naphthylaminbordeaux wurden nun von der B. A.- u. S.-F. der Rongalit C Spezial, von den Höchster Farbwerken Hydrosulfit NF konz. spez., von L. Cassella & Co. Hyraldit A spez. in den Handel gebracht, welche Marken Formaldehydsulfoxylat oder Formaldehydhydrosulfit mit den entsprechenden Katalysatoren sind[4]).

L. Cassella & Co. umging die Schwierigkeit beim Aetzen des Bordeaux in seinem D.R.P. 181721 vom 11. Februar 1906 (Fr. Pat. 372884) dadurch, daß er bei der Erzeugung des Farbstoffs statt β-Naphthol ein Gemenge von diesem und β-Naphtholsulfosäure am besten 2,7 Säure verwendete, wobei ein leicht ätzbares Bordeaux entsteht.

---

[1]) Bonn, Z. f. Farbenind. **5**, 257 (1906). Hierher gehören auch die D.R.P. 188837, Kl. 12q, 192243, Kl. 8n, u. 197929, Kl. 12q der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Vgl. auch das Aetzen mit nitrilomethylensulfoxylsauren Salzen nach D.R.P. 231487, Kl. 8n, der Chemischen Fabrik von Heyden.

[2]) Z. f. Farbenind. **5**, 221 (1906).

[3]) Bull. Soc. Ind. Mulh. **76**, 75—93 (1906).

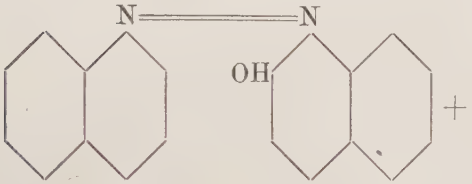
[4]) Ludwig, Z. f. Farbenind. **5**, 453 (1906).

Endlich fand noch K. Sünder[1]) die katalytische Wirksamkeit des Anthrachinons für den vorliegenden Aetzzweck.

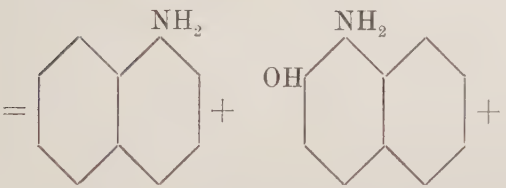
Die Wirksamkeit des Anthrachinons ist durch N. Planowsky[2]) aufgeklärt. Das Sulfoxylat reduziert das Anthrachinon zu Oxanthranol, welches das α-Naphthylaminbordeaux spaltet und sich dabei wieder oxydiert. Dann wird es wieder vom Sulfoxylat reduziert usf. Die Reduktion geht über die Zwischenstufen schneller vor sich als bei direkter Einwirkung. Das Reaktionsschema ist folgendes:

$$2C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4 + 2(Na_2S_2O_4 \cdot 2HCOH) + 6H_2O =$$

$$= 2C_6H_4\begin{matrix}CHOH\\CO\end{matrix}>C_6H_4 + 4H_2C{-}O \cdot S\begin{matrix}O\\ONa\end{matrix} \quad \text{I}$$



$$+ 2C_6H_4\begin{matrix}CHOH\\CO\end{matrix}>C_6H_4 =$$



$$+ 2C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4 . \quad \text{II}$$

Die Ketoverbindungen des Hydrosulfits wirken, wie übrigens noch erwähnt sei, stärker ätzend als die Formaldehydverbindung[3]), was mit ihrer größeren Unbeständigkeit zusammenhängt. Betreffs einer Zusammenstellung der Katalysatoren für die Aetze von α-Naphthylaminbordeaux siehe Henri Schmid[4]). Endlich soll an dieser Stelle noch erwähnt werden, daß Hydrosulfit zum Reinigen des Weiß der mit Eisfarben bedruckten Waren verwendet wird.

Buntätzen von Eisfarben.

Die Buntätzen auf Böden mit Azofarben werden hergestellt, indem man der gewöhnlichen Weißätze Farbstoffe einverleibt, welche

[1]) Versiegeltes Schreiben 1621 u. 1622 vom 26. März 1906, D.R.P. 186 050 vom 6. April 1906.

[2]) Z. f. Farbenind. **6**, 109 (1907).

[3]) D.R.P. 177 171 vom 12. Dezember 1904 (Höchst).

[4]) Bull. Soc. Ind. Mulh. **76**, 222 (1906); Z. f. Farbenind. **6**, 56 (1907).

durch die reduzierende Wirkung des Hydrosulfits im Dampf in Leukoverbindungen umgewandelt werden, aus denen der ursprüngliche Farbstoff sich nachher leicht an der Luft regeneriert. In erster Linie ist hier der Blaurotartikel zu erwähnen, bei welchem Pararot als Ersatz für Alizarinrot geätzt wird und der Aetzfarbe Indigo oder ein anderer blauer Küpenfarbstoff, wie z. B. Indanthren oder Violett moderne u. dgl. einverleibt wird[1]).

M. Battegay[2]) ist es gelungen, ein Alizarindampfrot herauszufinden, welches in Verbindung mit Hydrosulfitformaldehyd Azofarben sowie andere mit Rongalit ätzbare Färbungen zerstört und sich fixiert.

Des weiteren werden Buntätzen auch in der Weise hergestellt, daß mit Azofarben gefärbte Böden mit Aetzen, denen basische Farbstoffe zugesetzt sind, gedruckt werden. Als solche basischen Farbstoffe sind z. B. zu erwähnen das Methylenblau, das Auramin usf. Bei dem Aufdruck der Aetzen mit basischen Farbstoffen, denen stets Tannin zugesetzt werden muß, waren insofern Schwierigkeiten zu überwinden, als ein vorzeitiges Ausfallen des Gerbsäurefarblackes vermieden werden muß. Es zeigte sich, daß der zuerst versuchte Zusatz von organischen Säuren zu der Aetzfarbe vom Hydrosulfitformaldehyd nicht vertragen wird. Es wurde nun von den Höchster Farbwerken ein Zusatz von Alkohol zu der Aetzfarbe versucht, um den Gerbsäurefarblack in Lösung zu halten. Doch war es auf diese Weise nicht vollkommen möglich. Deshalb verzichteten L. Cassella & Co. in ihren Vorschriften zur Anwendung des Hyraldits auf die saure Reaktion der Aetzfarbe und hielten sie im Gegenteil sogar leicht alkalisch. In der Aetzfarbe befindet sich außer dem Hydrosulfit und Tannin der basische Farbstoff, Wasser und Glyzerin. Unter diesen Umständen scheidet sich der Farblack ab und man muß daher die Paste vor dem Gebrauch gut mahlen. Beim Dämpfen muß dann Wiederauflösung des basischen Farbstoffs durch Reduktion zur Leukoverbindung, die durch Tannin nicht mehr fällbar ist, erfolgen. August Romann[3]), Chemiker der Firma Koechlin in Mülhausen i. E., suchte die Schwierigkeit in der Weise zu überwinden, daß er das mit den Azofarben gefärbte Gewebe mit Tannin gesondert präparierte und erst dann mit dem basischen Farbstoff, der mit Hydrosulfitaldehyd vermischt war, bedruckte.

Eine rationelle Ueberwindung der hier vorliegenden Schwierig-

[1]) Vgl. auch Anmerkung 1 auf S. 197.

[2]) Versiegeltes Schreiben der Firma J. Heilmann & Co. und M. Battegay vom 25. Januar 1911.

[3]) Versiegeltes Schreiben 1417 vom 31. August 1903.

keiten gelang den Zündelschen Chemikern, L. Baumann und J. Frossard[1]). Sie setzten der Aetzfarbe eine ganz schwache organische Säure, nämlich Karbolsäure, zu. Durch Karbolsäure werden basische Farbstoffe, wie Methylenblau, Auramin, leicht gelöst, die Gerbsäurelackbildung verhindert und das Hydrosulfitformaldehyd unzerstört gelassen. Die Zeuge werden wie üblich mit der Aetzfarbe bedruckt, gedämpft, behufs Oxydation der Leukoverbindungen verhängt und dann mit Brechweinstein und Seife behandelt.

Auf eine andere Weise hat Jeanmaire[2]) die vorliegende Schwierigkeit gelöst, indem er zu den Aetzfarben Anilin setzte, welches nicht wie Aetzkali die Fällung des Farblackes herbeiführt, sondern im stande ist, die basischen Farbstoffe in Lösung zu halten. Es entsteht bei der Vermischung von Gerbsäure mit Anilin gerbsaures Anilin, während der basische Farbstoff in Form seiner Leukoverbindung in der Aetzfarbe enthalten ist. Bei dem Dämpfen vereinigt sich die Leukofarbbase mit dem Tannin, während das Anilin sich verflüchtigt. Jeanmaire hat sein Verfahren an die B. A.- u. S.-F. abgetreten. (Siehe Fr. P. 344681 vom 8. Juli 1904 und D.R.P 165219 vom 17. Juni 1904.)[3])

Auch substantive Farbstoffe, die durch Reduktion nicht zerstörbar sind, wie Oxydianilgelb, Thiazolgelb, Primulin, Thioflavin usf., eignen sich zur Herstellung von Buntätzen.

Endlich können noch zur Erzeugung von Buntätzen auf Azoböden mit Hydrosulfit gemischte Schwefelfarben Verwendung finden.

Aetzen von Bistern.

Eine besondere Erwähnung verdient noch das Aetzen von Puce-Braun- und Bisterböden[4]). Mit Hydrosulfitformaldehyd kann z. B. das Chrysoidin-Puce von F. Binder und Vernier[5]), das durch Kuppeln von Diazo-p-Nitrobenzol mit dem Wittschen Chrysoidin (Diamidoazobenzol) entsteht, weiß geätzt werden[6]). Bei Gegenwart von Alkali tritt nur Halbätze ein[7]). Weiter läßt sich mit Hydro-

[1]) Versiegeltes Schreiben 1421 vom 21. September 1903.

[2]) Versiegeltes Schreiben 1462 vom 13. April 1904.

[3]) Vgl. auch J. Müller, Versiegeltes Schreiben 1686 vom 18. Dezember 1906; Z. f. Farbenind. **7**, 118 (1908).

[4]) H. Schmid, Chem.-Ztg. **28**, 12 (1904), auch seine D.R.P. 176062 vom 21. Dezember 1904 und 218474 vom 2. März 1909.

[5]) Bull. Soc. Ind. Mulh. **74**, 54 (1904).

[6]) Versiegeltes Schreiben (Zündel) 1388 vom 7. März 1903.

[7]) Bull. Soc. Ind. Mulh. **75**, 112 (1905).

sulfit NF der Schmidsche Bister aus Pararot und Anilinschwarz weiß und bunt ätzen. Zur Weißätze muß dem Hydrosulfit Natriumacetat zugesetzt werden. Dieses letztere ätzt das Anilinschwarz, HNF das Pararot. Mit Natriumacetat allein kann man rote Illuminationen auf dem Bister herstellen. Weiter läßt sich mit Hydrosulfit Parabraun ätzen, während braune Färbungen, aus Benzidin und Toluidin hergestellt, nach B. Wuth[1]) keine guten Resultate liefern.

Aetzen von basischen Farbstoffen.

Beim Aetzen von basischen Farbstoffen mit Hydrosulfit entstehen ihre Leukoverbindungen, die nicht vollständig von der Faser abgezogen werden können. Da man aus diesem Grunde kein reines Weiß erhält, so verwendet man bei basischen Farbstoffen Hydrosulfitformaldehyd nur zu Buntätzen.

Aetzen von Salzfarben (direkte Baumwollfarbstoffe).

Auch die Mehrzahl der direkten Baumwollfarbstoffe, sei es, daß sie als solche verwendet werden oder auf der Faser diazotiert und mit β-Naphthol oder Diamin gekuppelt werden (Diaminogenfarbstoffe von L. Cassella & Co.), sei es nach Entwicklung mit p-Nitrodiazobenzol (Dianilfarben Höchst), lassen sich nach Schmid[2]) mit Hyraldit ätzen. Die direkten Farben haben im Zeugdruck für Aetzartikel wegen ihrer leichten Reduzierbarkeit große Bedeutung erlangt[3]).

Der Wollätzdruck.

Bezüglich des Wollätzdruckes[4]) sei das Weißätzen von sauren Wollfarbstoffen erwähnt. Diese werden durch Hydrosulfit NF leicht reduziert, doch werden die Spaltungsprodukte hartnäckig von der Faser festgehalten. Beim Lagern der Wollstoffe bilden sich durch Oxydation gefärbte Produkte allmählich zurück. Daher erhält man kein permanentes, lagerechtes Weiß. Man verleibt daher der Aetzfarbe als Deckmittel Zinkweiß oder Lithopone nebst Albumin als Klebmittel

---

[1]) Z. f. Farbenind. **6**, 386 (1907).

[2]) Chem.-Ztg. **29**, 610 (1905).

[3]) Hier sind auch die D.R.P. 228753 vom 1. Oktober 1909, 228754 vom 1. Oktober 1909 u. 236289 vom 29. Juli 1910 (Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.) zu erwähnen.

[4]) Vgl. Neander, Z. f. Farbenind. **6**, 157 (1907).

ein. Präparate, die einen solchen deckenden Zusatz haben, sind der Hyraldit W (L. Cassella & Co.) und HNFW und Hydrosulfit NF[1]) der Höchster Farbwerke. Nach einem D.R.P. von L. Cassella & Co. 166783 vom 21. Januar 1904 wird der Aetzfarbe Zinkoxyd aus dem Grunde zugesetzt, um die bei der Wirkung derselben entstehende schweflige Säure, welche die Wolle angreift, zu neutralisieren und die Reduktionsprodukte der Farbstoffe aufzusaugen. Buntätzen auf Wolle lassen sich natürlich viel leichter durchführen, weil die obgenannten Schwierigkeiten wegfallen.

Seidenätzdruck.

Im Seidenätzdruck sind die Schwierigkeiten des Wollätzdruckes nicht vorhanden, da die Spaltungsprodukte der Farbstoffe leicht entfernt werden können. Man arbeitet daher mit Hydrosulfit NF ohne Deckmittel.

Aetzdruck auf Kunstwolle, Halbseide und Papier.

Auch Färbungen mit Kunstwolle lassen sich mit Hydrosulfit ätzen, doch muß bei Weißätzen die Baumwolle, da sie ein reineres Weiß gibt als die Wolle, durch eigene Verfahren vorgedruckt werden[2]). Desgleichen kann auch Halbseide mit Hydrosulfit schön weiß und bunt geätzt werden, endlich wäre zuletzt noch das Aetzen von Papier[3]) zu erwähnen.

C. Reservagedruck.

Beim indirekten Druck mit Reserven verfährt man bekanntlich, um kleinere weiße Muster auf farbigem Grunde herzustellen, in der Weise, daß man den Stoff mit Reserven, sog. Schutzpappen bedruckt, welche das Zeug vor Färbung schützen, und dann das Ganze ausfärbt. Als mechanisch wirkende Reserven werden hauptsächlich fette Tone verwendet. Im allgemeinen läßt sich sagen, daß der Reservagedruck durch das Aetzverfahren mehr oder minder verdrängt wird. Vom Hydrosulfitgesichtspunkt aus möge zuerst die Erzeugung von Reserven mit Hilfe von Hydrosulfit besprochen werden. Hierher gehört zunächst das französische Patent 315997 der B. A.- u. S.-F.

---

[1]) D.R.P. 166717 vom 1. Juli 1904.

[2]) D.R.P. 208998 vom 12. Dezember 1907 (Englische Wollenwarenmanufaktur in Grünberg, Schlesien).

[3]) D.R.P. 175959 vom 25. November 1904 (L. Cassella & Co.).

vom 16. November 1901, betreffend die Verwendung von Hydrosulfit zur Erzeugung weißer oder farbiger Reserven auf Seide, Halbseide und Baumwolle. Nach diesem Patente werden reine Hydrosulfite oder Doppelsalze auf das Zeug aufgedruckt und bilden Reserven gegen alle diejenigen Farbstoffe, die, wie früher erwähnt, durch Hydrosulfit in Leukoverbindungen übergeführt werden können. Nach diesem Verfahren wird nach dem Bedrucken der Ware mit der Reserve mit sauren, basischen oder substantiven Farbstoffen oder auch Schwefelfarbstoffen geklotzt, dann getrocknet, gedämpft und nach Bedarf ausgerüstet. Des weiteren ist hier ein versiegeltes Schreiben der Manufaktur Zündel-Moskau Nr. 1361 vom 10. Dezember 1902 zu erwähnen, nach welchem die Mehrzahl der bis dahin gebräuchlichen Mittel für Reserven durch Hydrosulfitformaldehyd vorteilhaft ersetzt werden können. So reserviert es z. B. das Nitrosoblau, ferner mit gewissen Zusätzen das Prudhommesche Schwarz. Mit Natriumacetat versetzt gibt der Hydrosulfitformaldehyd eine Aetzreserve auf mit Anilinschwarz soubassiertem Pararot (Henri Schmidscher Bister). Es reserviert auch das p-Amidodiphenylaminschwarz.

Endlich ist hier noch ein Verfahren von P. Ribbert[1]) zur Erzeugung des Blaudruckrotartikels zu erwähnen. Man verleiht bekanntlich dem Pararot eine mehr ins Bordeauxviolette gehende Nuance dadurch, daß man mit stark deckenden Druckwalzen eine Blauätze überdruckt. Nach dem Ribbertschen Verfahren kann man nun mit Hilfe von Aetzreserven diesen blaurot gefärbten Stoff weiß und bunt illuminieren. Man druckt auf eine Pararotfärbung eine eine organische Säure oder ein Ammoniaksalz enthaltende Aetze (Schwermetallsulfoxylat), die auch in saurem Medium ihre Aetzkraft nicht einbüßt, und druckt dann den Küpenfarbstoff mittels der üblichen, nicht säurebeständigen Alkalisulfoxylate als Fixierungsmittel über. Die Säure der ersten Druckfarbe zerstört die Fixierungs- und Reduktionsmittel der Ueberdruckfarbe. Man kann so den Azogrund weiß ätzen und gleichzeitig die Ueberdruckätze reservieren. Da aber die Schwermetallsulfoxylate in Verbindung mit Formaldehyd auch bei Zusatz von Säuren ihre Aetzkraft während einer kurzen Dämpfdauer nicht vollständig auslösen, so müssen sie, um eine gute Weißätze zu erhalten, zusammen mit Alkalisalz angewandt werden. So kann man z. B. eine brauchbare Bleiätzreserve erhalten, wenn man zu Rongalit C. Bleiacetat setzt, wobei die Reaktionen:

[1]) Z. f. Farbenind. **6**, 69 (1907).

1. $2C^{H_2}_{OH}$ $-O.S(=O)-ONa + (CH_3COO)_2Pb =$

$= \left(C^{H_2}_{OH} -S(=O)=O\right)_2 Pb + 2CH_3COONa$

2. $C^{H_2}_{OH}$ $-OSONa + (CH_3COO)_2Pb + H_2O =$

$= C^{H_2}_{OH}$ $-O.S-O.Pb.OH + CH_3COONa + CH_3COOH$

vor sich gehen. Durch nachheriges Chromieren kann man durch Bildung von Bleichromat ein lebhaftes Gelb erhalten.

Man kann natürlich auch in der Weise verfahren, daß man solche Stoffe (z. B. Bleisulfat), die mit Formaldehydsulfoxylat gar nicht oder langsam reagieren, mit diesen als Aetzreserven aufdruckt und sodann mit dem Küpenfarbstoff überdruckt; vgl. Ribberts Patente D.R.P. 176426 vom 6. Juli 1905 und Zusatzpatente 183668 vom 14. Februar 1906 und 186979 vom 24. Juni 1906.

Andererseits mögen hier noch anhangsweise Reserven unter Hydrosulfitätzen erwähnt sein. Z. B. kann man nach Tagliani[1]) Blei-, Kupfer-, Zink- und Aluminiumsalze, welche sauer reagieren, auf das Gewebe aufdrucken. Diese Metallsalze wirken zum Teil rein mechanisch, zum Teil aber infolge von Neutralisation reservierend z. B. auf eine alkalische Indigohydrosulfitfarbe ein. Weiter kann man nach einem Verfahren der Höchster Farbwerke[2]) Reserven unter Aetzen mit Hydrosulfit konzentriert auf Azofarbengrund in der Weise herstellen, daß man Säuren und oxydierend wirkende Substanzen, die das Hydrosulfit zerstören, vordruckt. Als solche seien z. B. erwähnt Zitronensäure und Kaliumchlorat. Hierher gehört auch das versiegelte Schreiben von Pollack Nr. 1557 vom 18. Juli 1905, nach welchem Kaliumbichromat oder Kaliumchlorat als Reserven unter Hydrosulfitätzfarben dienen können. Um als Reserve unter Hydrosulfitbuntätzen mit basischen Farben zu wirken, müssen der sauer und oxydierend wirkenden Reservedruckfarbe noch Antimonsalze zugefügt werden. Auch Violett moderne wird z. B. von sauren Reserven abgeworfen.

---

[1]) Z. f. Farben- u. Textilind. **2**, 333 (1903).

[2]) Zirkular 487, siehe Z. f. Farbenind. **4**, 549 (1905).

III. Bleicherei.

Als Uebergang von der Färberei und Druckerei zur Bleicherei möge die Verwendung des Hydrosulfits nach O. J. Alliston[1]) als Ersatz für Chloren bei p-Nitranilinrotdruckartikeln Erwähnung finden, sowie ein französisches Patent der Compagnie Parisienne de Couleur d'anilin Nr. 336113 vom 5. Januar 1903, nach welchem das Hydrosulfit zur Verhinderung des Blutens von Farbstoffen in gefärbten oder gedruckten Geweben Verwendung finden soll. Bereits vor 30 Jahren hat nach B. Wuth[2]) F. V. Kallab das Hydrosulfit zum Bleichen animalischer und vegetabilischer Farbstoffe empfohlen; doch werden auch heute noch die animalischen Fasern mit Schwefeldioxyd, die vegetabilischen mit Chlorkalk gebleicht. Die B. A.- u. S.-F. empfiehlt Natriumhydrosulfit zum Bleichen von Holz, Bast, Stroh[3]), Kokosfasern, Roßhaar und Wolle, ferner Rongalit C für das Bleichen von Leinen und Tussah.

Eine größere Anwendung scheint das Hydrosulfit zum Bleichen von Zuckersäften[4]), von Seifen und Fetten zu finden. Auch Getreide kann mit Hydrosulfit gebleicht werden[5]).

Ueber die Verwendung des Hydrosulfits in der anorganischen und organischen Analyse s. S. 45 ff. u. 125, über seine Verwendung für biochemische Zwecke s. A. Durig, Biochem. Z. **4**, 65—77 (1907).

---

[1]) Z. f. Farbenind. **3**, 53 (1904).
[2]) Z. f. Farbenind. **6**, 381—388 (1907).
[3]) D.R.P. Anm. B. 59565, Kl. 38 h.
[4]) Vgl. A. Herzfeld, Z. Ver. Rübenzuckerind. **1906**, 629; **1907**, 1088.
[5]) D.R.P. 167164 von Zimmermann und Buchenau.

Technische Hydrosulfitpräparate.

Die wichtigsten technischen, in den Handel gebrachten Hydrosulfitpräparate sind in ungefährer historischer Reihenfolge:

das Hydrosulfit fest konz. (B. A.- u. S.-F.): Alkoholische Paste von Hydrosulfithydrat,
Hydrosulfit O (Höchst) konz.: Alkalische Hydrosulfitpaste,
Zinknatriumhydrosulfit (B. A.- u. S.-F.),
Hydrosulfit Z (Höchst): Zinknatriumhydrosulfit mit Glyzerin angeteigt,
Redo (Descamps und Harding): Zinkcalciumhydrosulfit,
Hydrosulfit N F (Höchst): Hydrosulfitformaldehyd,
Hyraldit A (L. Cassella & Co.): Hydrosulfitformaldehyd,
Eradit B = Rongalit B (B. A.- u. S.-F.): Stark alkalische Paste von wasserfreiem Hydrosulfit mit Glyzerin,
Hydrosulfit N F W (Höchst): Hydrosulfitformaldehyd mit Zinkweiß,
Hydrosulfit N F X (Höchst): Hydrosulfitformaldehyd mit Lithopone,
Hyraldit W (L. Cassella & Co.): Hydrosulfitformaldehyd mit Zinkweiß,
Rongalit C = Eradit C (B. A.- u. S.-F.): Formaldehydsulfoxylat,
Hydrosulfit konz. (B. A.- u. S.-F.) Pulver pat.: Entwässertes Natriumhydrosulfit,
Decrolin (B. A.- u. S.-F.): Dizinkformaldehydsulfoxylat,
Decrolin Z L (B. A.- u. S.-F.): Monozinkformaldehydsulfoxylat,
Rongalit spezial (B. A.- u. S.-F.): Formaldehydsulfoxylat mit Reduktionsüberträgern,
Hydrosulfit N F konz. spez. (Höchst): Formaldehydsulfoxylat mit Reduktionsüberträgern,
Hyraldit spez. (L. Cassella & Co.): Formaldehydsulfoxylat mit Reduktionsüberträgern,
Rongalit C L (B. A.- u. S.-F.): Formaldehydsulfoxylat mit sulfierten Alkarylverbindungen.

Abkürzungen der Zeitschriften zum Literaturverzeichnis.

Ann. chim. phys. = Annales de chimie et de physique.
Ber. = Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, Berlin.
Bull. Soc. Chim. = Bulletin de la société chimique, Paris.
Bull. soc. ind. Mulh. = Bulletin de la société industrielle de Mulhouse.
Compt. rend. = Comptes rendus.
Chem.-Ztg. = Chemikerzeitung Cöthen.
Färb.-Ztg. = Färberzeitung (Lehne).
J. f. pr. Ch. = Journal für praktische Chemie.

J. Soc. of Dyers and Col. = Journal of the Society of Dyers and Colorists.
Lieb. Ann. = Liebigs Annalen der Chemie.
Rev. gén. mat. col. = Revue générale des matières colorantes.
Z. f. anal. Ch. = Zeitschrift für analytische Chemie.
Z. f. angew. Ch. = Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. f. anorg. Ch. = Zeitschrift für anorganische Chemie.
Z. f. Elektrochem. = Zeitschrift für Elektrochemie.
Z. f. F.- u. T.-I. = Zeitschrift für Farben- und Textilindustrie.
Z. f. phys. Ch. = Zeitschrift für physikalische Chemie.

Literaturverzeichnis[1]).

I. Anorganische Chemie.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh., Indigo Rein. B. A.- u. S.-F.

L. Baumann, G. Thesmar und J. Frossard, Rev. gén. mat. col. **8**, 353 (1904).

M. Bazlen, Zur Kenntnis der hydroschwefligen Säure. Ber. **38**, 1057—1068 (1905). Siehe auch Bernthsen.

A. Bernthsen, Das hydroschwefligsaure Natron und seine Verwendung zur quantitativen Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs, des Kupfers, des Indigos und anderer Farbstoffe. Ber. **13**, 2277—2283 (1880).

A. Bernthsen und A. Drews, Ueber die Titerstellung des Hydrosulfits mittels Indigkarmin und die quantitative Bestimmung des Indigos mittels Hydrosulfit. Ber. **13**, 2283—2285 (1880).

A. Bernthsen, Ueber die Zusammensetzung des unterschwefligsauren (hydroschwefligsauren) Natrons. Ber. **14**, 438—440 (1881).

Derselbe, Sur la composition de l'hydrosulfite de soude et de l'acide hydrosulfureux. Compt. rend. **93**, 74—77 (1881).

Derselbe, Sur l'acide hydrosulfureux. Compt. rend. **93**, 412—415 (1881).

Derselbe, Ueber das unterschwefligsaure (hydroschwefligsaure) Natron I. Lieb. Ann. **208**, 142—181 (1881).

Derselbe, Ueber das unterschwefligsaure (hydroschwefligsaure) Natron II. Lieb. Ann. **211**, 285—305 (1882).

A. Bernthsen und M. Bazlen, Zur Kenntnis der hydroschwefligen Säure. Ber. **33**, 126—132 (1900).

A. Bernthsen, Zur Formel der hydroschwefligen Säure. Ber. **38**, 1048—1056 (1905).

A. Bernthsen und M. Bazlen, Zur Kenntnis des Natriumhydrosulfits. Ber. **43**, 501—504 (1910).

M. Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **10**, 389 (1907).

Derselbe, Recherches thermiques sur l'acide hydrosulfureux. Compt. rend. **83**, 416—418 (1876).

Cl. L. Berthollet, Description du blanchîment des toiles par l'acide muriatique oxygéné. Ann. de Chim. **2**, 58 (1789).

[1]) Das Verzeichnis ist bis zum 1. März 1912 geführt.

K. Becker, Ueber die elektrochemische Darstellung der hydroschwefligen Säure. Dissert., Gießen 1903. Siehe auch K. Elbs.

Billy, Sur la préparation des hydrosulfites. Compt. rend. **140**, 936—937 (1905).

A. Binz und H. Bertram, Zur Wertbestimmung des Natriumhydrosulfits. Z. f. angew. Ch. **18**, 168—170 (1905).

A. Binz und W. Sondag, Einwirkung von Natriumpolysulfid auf Natriumhydrosulfit. (Zweite Mitteilung zur Kenntnis des Hydrosulfits.) Ber. **38**, 2051 bis 2056 (1905).

Dieselben, Zur Kenntnis des Natriumhydrosulfits. (Dritte Mitteilung.) Ber. **38**, 3830—3834 (1905).

A. Binz, Zur Konstitution des Hydrosulfits. (Sechste Mitteilung zur Kenntnis des Hydrosulfits.) Ber. **42**, 381—384 (1909).

H. Bollenbach, Ueber die maßanalytische Verwendung des Natriumhydrosulfits I. Chem.-Ztg. **32**, 146—148 (1908).

O. Brunck, Ueber die Einwirkung von hydroschwefligsaurem Natrium auf Metallsalze. (Erste Mitteilung.) Lieb. Ann. **327**, 240—250 (1903).

Derselbe, Ueber die Einwirkung von hydroschwefligsaurem Natrium auf Metallsalze. (Zweite Mitteilung.) Lieb. Ann. **336**, 281—298 (1904).

Causse, Action du cuivre sur les solutions aqueuses d'acide sulfureux. Bull. soc. chim. **45**, 3—5 (1886).

E. H. Ekker, Sur le dosage de l'hydrosulfite de sodium. Rec. trav. chim. Pays-Bas **13**, 36 (1894).

Derselbe, Sur la formation de l'hydrosulfite de sodium par le courant electrique. Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**, 57—64 (1895).

K. Elbs und K. Becker, Versuche zur elektrochemischen Darstellung unterschwefligsaurer (hydroschwefligsaurer) Salze. Z. f. Elektrochem. **10**, 361—364 (1904).

C. Engler, Ueber Aktivierung des Sauerstoffs. (Fünfte Mitteilung). Ber. **33**, 1097—1109 (1900).

R. Englert und F. Becker, Reinigung von Zuckersäften mit hydroschwefliger Säure. (Patent.) Polyt. J. **262**, 186 (1886).

H. Erdmann und H. van der Smissen, Zur Kenntnis der chemischen Eigenschaften des Calciums. Lieb. Ann. **361**, 62 (1908).

N. Fradiß, Bestimmungsmethode der hydroschwefligen Säure. Bull. de l'assoc. des chimistes de Sucr. et Dist. **16**, 453 (1898/99).

A. R. Frank, Die Darstellung des Natrium- und Calciumsalzes der hydroschwefligen (unterschwefligen) Säure durch Elektrolyse. Z. f. Elektrochem. **10**, 450—452 (1904).

Derselbe, Ueber die Darstellung des Natrium- und Calciumsalzes der hydroschwefligen (unterschwefligen) Säure durch Elektrolyse. Dissert., Berlin 1899.

Hartwig Franzen, Ueber die Verwendung des $Na_2S_2O_4$ in der Gasanalyse. Ber. **39**, 2069—2071 (1906).

R. Fresenius, Neue Reaktion auf Titansäure. Z. f. anal. Ch. **24**, 410—412 (1885).

E. Grandmougin, Ueber Darstellung von Hydrosulfit mit anderen Metallen als Zink siehe 1. Chem. Ztg. **30**, 1103 (1906); 2. Färb.-Ztg., 15. Mai 1907.

A. G. Green, Neuere Arbeiten über Hydrosulfit. J. Soc. of Dyers and Col. **1906**, S. 9; Z. f. F.- u. T.-I. **5**, 156 (1906).

M. Gröger, Ueber die Darstellung von Kaliumplatinchlorür. Z. f. angew. Ch. **10**, 152—155 (1897).

J. Großmann, Natriumhydrosulfit und seine Anwendung beim Indigofärben. J. Soc. Chem. Ind. **17**, 1109—1111 (1898); ib. **18**, 451—453 (1899).

Derselbe, Eine neue Reihe von Hydrosulfiten und deren Anwendung beim Färben der Wolle mit Indigo. J. Soc. Chem. Ind. **18**, 453—455 (1899).

A. Guerout, De l'electrolyse de l'acide sulfureux. Compt. rend. **85**, 225—226 (1877).

K. Jellinek, Ueber die Herstellung von reinem Hydrosulfit und über das System Hydrosulfit—Wasser. Z. f. anorg. Ch. **70**, 93—134 (1911). Berichtigung dazu Z. f. anorg. Ch. **71**, 96 (1911).

Derselbe, Ueber die Leitfähigkeit und Dissoziation von Natriumhydrosulfit und hydroschwefliger Säure im Vergleich zu analogen Schwefelsauerstoffverbindungen. Ein Beitrag zur Dissoziation ternärer Elektrolyte. Z. f. phys. Ch. **76**, 257—354 (1911).

Derselbe, Ueber das elektrolytische Potential von Hydrosulfitreaktionen. Z. f. Elektrochem. **17**, 157—176 (1911).

Derselbe, Ueber die elektrolytische Herstellung von Hydrosulfit aus Bisulfitlösung. Z. f. Elektrochem. **17**, 245—261 (1911).

E. Knecht und E. Hibbert, Titantrichlorid in der volumetrischen Methode. (Dritte Mitteilung.) Ber. **40**, 3819—3827 (1907).

V. Kohlschütter und H. Rossi, Ueber die Uranoxalsäure. Ber. **34**, 1472 bis 1479 (1901).

J. König und Krauch, Ueber die Bestimmung des freien, in Wasser gelösten Sauerstoffs. Z. f. anal. Ch. **19**, 259—282 (1880).

J. König und L. Mutschler, Ueber die Bestimmung des in Wasser gelösten freien Sauerstoffs und dem Sauerstoffgehalt des Brunnenwassers. Ber. **10**, 2017 (1877).

Kuhlmann, Note sur divers phénomènes d'oxygénation et de réduction. Compt. rend. **41**, 538—540 (1855).

A. Lidov, Hydroxylamin aus Kaliumnitrit und Hydrosulfit. Ber. **18**, R, 100 (1885) und J. russ. phys. chem. Ges. **1884**, I, 751.

A. und L. Lumière und A. Seyewetz, Sur l'altération et la conservation de l'hydrosulfite de soudre anhydre en poudre ou en solution aqueuse. Bull. Soc. Chim. (3) **33**, 931—944 (1905), siehe auch Rev. gén. mat. col. **1905**, 20 u. Z. f. F.- u. T.-I. **4**, 556 (1905).

Maquenne. Bull. Soc. Chim. (3) **3**, 401 (1890).

Jul. Meyer, Ueber die Oxydation des ammoniakalischen Kupferoxyduls. Ber. **35**, 3942—3957 (1902).

Derselbe, Studien über Schwefel und Selen und über einige Verbindungen dieser Elemente. Habilitationsschrift, Breslau 1903.

Derselbe, Zur Kenntnis der hydroschwefligen Säure. Z. f. anorg. Ch. **34**, 43 bis 61 (1903).

Fr. Mohr, Messung freien Sauerstoffs. Z. f. anal. Ch. **12**, 138—142 (1873).

H. Moissan, Synthèse des hydrosulfites alcalins et alcalino-terreux anhydres. Compt. rend. **135**, 647—654 (1902); Ann. chim. phys. (8) **6**, 312 (1905).

Derselbe, Synthèse des hydrosulfites alcalins et alcalino terreux anhydres. Bull. Soc. Chim. (3) **29**, 10—16 (1903).

A. Müller, Bull. soc. ind. Mulh. **44**, 32 (1874); Am. Chem. V, 128.

A. Nabl, Ueber die unterschweflige (hydroschweflige) Säure. Monatsh. f. Ch. **20**, 679—684 (1899).

E. Orloff, Analyse der Lösungen hydroschwefligsaurer Salze. J. russ. phys. chem. Ges. **36**, 1311—1317 (1904); Chem. C. **1905**, I, 692.

M. Prudhomme, Sur la constitution des hydrosulfites. Bull. Soc. Chim. (3), **33**, 129—131 (1905).

Derselbe, Bemerkung über die Ammoniumhydrosulfite. Bull. soc. ind. Mulh. **70**, 216—218 (1899); Rev. gén. mat. col. **9**, 1 (1905).

Reinking, K., Dehnel, E. und Labhardt, H., Zur Kenntnis der aldehydschwefligsauren Salze und der hydroschwefligen Säure. Ber. **38**, 1069 bis 1080 (1905).

Risler-Bennet, J. B. **1862**, 60.

E. Schär, Bemerkungen über unterschweflige (hydroschweflige Säure). Ber. **27**, 2714—2722 (1894); ib. **9**, 340—341 (1876).

G. Scurati-Manzoni, Darstellung von Hydrosulfit. Gazz. chim. ital. **14**, 360. (1884).

Ch. Fr. Schönbein, Ueber den entfärbenden Einfluß einer eigentümlichen Säure des Schwefels und deren Salze auf das in Schwefelsäure gelöste Indigblau. Verhandl. d. Basler N.-Ges. 17. Nov. 1852 und 19. Dez. 1852.

Derselbe, Ueber die Entbläuung der Indigolösung durch saure Sulfite. Verhandl. d. Basler N.-Ges. II, 15. Jan. 1858.

Derselbe, Ueber Farbenveränderungen. Sitz.-Ber. Wien. Akad. d. Wiss. **11**, 464 (1853).

Derselbe, Ueber Farbenveränderungen. J. f. pr. Ch. **61**, 193—224 (1854).

P. Schützenberger, Sur un nouvel acide du soufre. Compt. rend. **69**, 196 bis 201 (1869).

Derselbe, Note sur un nouvel acide du soufre. Bull. Soc. Chim. (2) **12**, 121 bis 126 (1869).

Derselbe, Ann. chim. phys. (4) **20**, 351 (1870).

P. Schützenberger und Gérardin, Sur un nouveau procédé de dosage de l'oxygène libre. Compt. rend. **75**, 879—881 (1872).

P. Schützenberger und Risler, Dosage de l'oxygène libre ou dissous, au moyen d'une solution titrée d'hydrosulfite de soude. Bull. Soc. Chim. (2) **19**, 152—156 (1873).

Dieselben, Mémoire sur l'emploi de l'hydrosulfite de soude comme moyen de titrage de l'oxygène et des composés oxygenés, et sur quelques faits nouveaux concernant l'oxygène. Bull. Soc. Chim. **20**, 145—159 (1873).

P. Schützenberger, Sur l'hydrosulfite de soude. Compt. rend. **92**, 875 bis 878 (1881).

Derselbe, Sur l'acide hydrosulfureux. Compt. rend. **93**, 151—152 (1881).

Ch. Schwarz, L. Baumann, K. Sünder und G. Thesmar, Bull. soc. ind. Mulh. **73**, 183 (1903).

A. Seyewetz und Bloch, Sur un nouveau procédé de dosage de l'acide hydrosulfureux dans les hydrosulfites et dans leurs combinaisons avec la formaldehyde. Bull. Soc. Chim. (3), **35**, 293—297 (1906).

F. S. Sinnat, Die Wertbestimmung von Hydrosulfit. J. Soc. of Dyers and Col. **26**, 57 (1910).

W. Spring, Bull. Ac. Belg. [2] **45** (1878); J. B. **1878**, 206.

F. Tiemann und C. Preuße, Ueber die quantitative Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs. Ber. **12**, 1768—1789 (1879).

Villon, Lum. El. **38**, 231 (1890); ib. **40**, 131 (1891).
R. v. Wagner, Das moderne unterschwefligsaure Natrium. Dingl. Pol. J. **225**, 382—385 (1877).
A. Wangerin und D. Vorländer, Titration des in Wasser gelösten Sauerstoffs mit Indigo und Hydrosulfitlösung. Z. f. F.- u. T.-I. **1**, 439—442 (1902).

II. Organische Chemie.

J. Aloy und Rabaut, Reduction des derivés nitrés au moyen de l'hydrosulfite de sodium. Bull. Soc. Chim. (3) **33**, 654—655 (1905).
Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh., Indigo rein, B. A.- u. S.-F.
L. Baumann, G. Thesmar und J. Frossard, Natriumhydrosulfitformaldehyd. Bull. soc. ind. Mulh. **74**, 348—360 (1904); Z. f. F.- u. T.-I. **4**, 292—296 (1905); Färb.-Ztg. **16**, 153 (1905); Rev. gén. des Mat. col. **8**, 353 (1904).
M. Bazlen, Ueber Benzaldehydsulfoxylate. Ber. **42**, 4635—4637 (1909).
W. Becker, Zur Kenntnis des Dizinkformaldehydsulfoxylats. Ber. **43**, 856—857 (1910).
L. Benda, Ueber Nitrooxyphenylarsinsäure. Ber. **44**, 3449 (1911).
A. Bernthsen und A. Drews, Ueber die Titerstellung des Hydrosulfits mittels Indigkarmin und die quantitative Bestimmung des Indigos mittels Hydrosulfit. Ber. **13**, 2283—2285 (1880).
Dieselben, Hydroschweflige Säure. Z. f. angew. Ch. **18**, 408 (1905).
A. Binz und Walter, Einwirkung von Alkali auf Indigkarmin. Z. f. F.- u. T.-I. **2**, 280 (1903).
Dieselben, Indigoanalyse. Z. f. F.- u. T.-I. **2**, 281 (1903); V. Int. Kongr. **1903**. II, 842.
A. Binz und B. Kufferath, Färb.-Ztg. **14**, 225 (1903).
A. Binz, Zur Kenntnis des Natriumhydrosulfits. Z. f. F.- u. T.-I. **4**, 161 (1905); ib. **5**, 156 (1906).
A. Binz und W. Sondag, Ueber die Einwirkung von Dimethylsulfat auf Natriumhydrosulfit. (Erste Mitteilung zur Kenntnis des Hydrosulfits.) Ber. **37**, 3549—3550 (1904).
Dieselben, Einwirkung von Natriumpolysulfid auf Natriumhydrosulfit. (Zweite Mitteilung zur Kenntnis des Hydrosulfits). Ber. **38**, 2051—2056 (1905).
Dieselben, Zur Kenntnis des Natriumhydrosulfits. (Dritte Mitteilung.) Ber. **38**, 3830—3834 (1905).
A. Binz und Th. Marx, Zur Kenntnis des Hydrosulfits. (Vierte Mitteilung.) Ber. **40**, 3855—3860 (1907).
A. Binz und E. Isaac, Rongalitsäure, Basen und Formaldehyd. (Fünfte Mitteilung zur Kenntnis des Hydrosulfits.) Ber. **41**, 3381—3387 (1908).
A. Binz, Zur Konstitution des Hydrosulfits. (Sechste Mitteilung zur Kenntnis des Hydrosulfits.) Ber. **42**, 381—384 (1909).
Derselbe, Berichtigung zur fünften Mitteilung. Ber. **42**, 385 (1909).
A. Binz und Th. Marx, Rongalit und Aminsalze. (Siebente Mitteilung zur Kenntnis des Hydrosulfits.) Ber. **43**, 2344—2349 (1910).
Dieselben, Aldehydsulfoxylate und Cyankalium. (Achte Mitteilung zur Kenntnis des Hydrosulfits.) Ber. **43**, 2350—2352 (1910).

H. Bucherer und A. Schwalbe, Ueber Aldehydbisulfite und Hydrosulfite. Ber. **39**, 2814—2823 (1906).

Dieselben, Beiträge zur Kenntnis der Hydrosulfite. Z. f. angew. Ch. **17**, 1447 bis 1451 (1904).

P. Ehrlich und A. Bertheim, Reduktionsprodukte der Arsanilsäure und ihrer Derivate. Ber. **43**, 917—927 (1910); ib. **44**, 1260—1269 (1911).

O. Fischer, A. Fritzen und S. Eilles, Notiz über Reduktion von Triphenylmethanfarbstoffen und Azoverbindungen mit Hydrosulfit. J. f. pr. Ch. (2), **79**, 562—568 (1909).

H. Frantzen und P. Stiebdorf, Ueber die Reduktion von Azokörpern durch Natriumhydrosulfit. J. f. pr. Ch. (2) **76**, 467—471 (1907).

E. Fromm und J. de Seixas Palma, Oxyde des Schwefelwasserstoffs. Ber. **39**, 3317—3326 (1906).

E. Fromm, Ueber die niedersten Oxyde des Schwefelwasserstoffs. Ber. **41**, 3397 bis 3425 (1908).

Derselbe, Ueber das Benzaldehydsulfoxylat. (Berichtigung zu Ber. **41**.) Ber. **41**, 4385 (1908).

E. Fromm und F. Erfurt, Benzaldehydsulfoxylat und Acetonsulfoxylat. Ber. **42**, 3812—3816 (1909).

P. Goldberger, Ueber die Anwendung der reduzierenden Wirkung hydroschwefliger Säure. Oesterr. Chem.-Ztg. **3**, 470 (1900).

Fr. Goppelsroeder, Dosage de l'indigotine avec l'hydrosulfite de natrium. Bull. soc. ind. Mulh. **43**, 643 (1873).

E. Grandmougin, Spaltung von Azofarbstoffen mit Natriumhydrosulfit. Ber. **39**, 2494—2497 (1906).

Derselbe, Verwendung von Natriumhydrosulfit als Reduktionsmittel. Ber. **39**, 3561—3564 (1906).

Derselbe, Reduktion von Nitroazokörpern mit Natriumhydrosulfit. Ber. **39**, 3929—3932 (1906).

Derselbe, Einwirkung von Natriumhydrosulfit auf Diazoniumsalze. Ber. **40**, 422—423, 858—859 (1907).

Derselbe, Reduktion von o-nitrierten Azosalizylsäuren mit Natriumhydrosulfit. Ber. **40**, 4205—4208 (1907).

Derselbe, Verwendung von Natriumhydrosulfit als Reduktionsmittel für organische Substanzen. J. f. pr. Ch. (2) **76**, 124—142 (1907).

W. F. Greaves, Zur Analyse von Formaldehydhydrosulfit. J. Soc. of Dyers and Col. **24**, 195 (1908); Färb.-Ztg. **19**, 406 (1908).

Kuhlmann, Notes sur divers phénomènes d'oxygénation et de réduction. Compt. rend. **41**, 538—540 (1855).

A. und L. Lumière und A. Seyewetz, Sur les hydrosulfites des bases aromatiques. Bull. Soc. Chim. (3) **33**, 67—69 (1905); Rev. gén. de Chimie pure et appl. **7**, 453—455 (1904).

R. Möhlau und M. R. Zimmermann, Verwendung von Hydrosulfit zur Analyse von Indigo. Z. f.-F.- u. T.-I. **2**, 269 (1903); V. intern. Kongr. 1903, II, 836.

A. Müller, Analyse des Indigo mit Hydrosulfit. Americ. Chemist V, 128.

Derselbe, Titration des Natriumhydrosulfits mit Indigo. Bull. soc. ind. Mulh. **44**, 32 (1874).

E. Orlow, Ueber die Struktur des hydroschwefligsauren und formaldehydsulf-

oxylsauren Natriums. (Kritik der gebräuchlichen Theorien.) J. russ. phys. chem. Ges. **39**, 1588—1617 (1908).
Derselbe, Formaldehyd. J. A. Barth, Leipzig 1909.
A. Osann, Ueber die Kristallform des formaldehydsulfoxylsauren Natriums (Rongalit C). Ber. **38**, 2290—2291 (1905).
L. Pellizza und A. Zuber, Z. f. F.- u. T.-I. **3**, 250 (1904).
K. Raczkowski, Praxis der Hydrosulfitgewinnung. Z. f. F.- u. T.-I. **4**, 192—194 (1905).
K. Reinking, E. Dehnel und H. Labhardt, Zur Konstitution der aldehydschwefligsauren Salze und der hydroschwefligen Säure. Ber. **38**, 1069—1080, (1905).
Ch. Schwarz, L. Baumann, K. Sünder und G. Thesmar, Bull. soc. ind. Mulh. **73**, 183 (1903).
A. Seyewetz und Bloch, Sur un nouveau procédé de dosage de l'acide hydrosulfureux dans des hydrosulfites et dans leurs combinaisons avec le formaldehyde. Bull. Soc. Chim. (3) **35**, 293—297 (1906); Chem. C. **1906**, 2, 358; Rev. gén. mat. col. **10**, 101 (1906).
A. Wangerin und D. Vorländer, Titration von Indigo mit Hydrosulfit. Z. f. F.- u. T.-I. **1**, 281—289 (1902).

III. Technische Herstellung.

Patentliteratur.

Abkürzungen. B: Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.
FF: Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co., Elberfeld.
G: Gesellschaft für chemische Industrie Basel.
H: Chemische Fabrik von Heyden A. G., Radebeul bei Dresden.
M: Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning, Höchst a. M.

D.R.P. Nr.	Klasse	Autor	Kurze Charakteristik
112 483	12i	B	Aussalzen von Alkalihydrosulfitlösungen mit NaCl.
113 949	12i	Großmann	Herstellung von CaS_2O_4, resp. seinen Doppelsalzen.
119 676	12i	B	Zusatz von SO_2 bei der Reaktion von Zn auf Bisulfit.
125 207	12i	A. R. Frank	Elektrochemische Herstellung von CaS_2O_4.
125 303	12i	B	Aussalzen anderer Hydrosulfitlösungen.
129 861	12i	A. R. Frank	Elektrochemische Herstellung von Hydrosulfit.
130 403	12i	M	Zinknatriumhydrosulfit aus konz. Lösungen.
133 040	12i	B	Auswaschen des feuchten Hydrosulfits mit Alkohol.
137 494	12i	M	Zinknatriumhydrosulfit aus verdünnten Lösungen.
138 093	12i	B	Mischen des Hydrosulfits mit Flüssigkeiten, die $Na_2S_2O_4$ nicht lösen.
138 315	12i	B	Trocknen des Hydrosulfits im Vakuum über H_2SO_4 oder im inerten Gasstrom.
141 452	12i	Spence und Knecht	Herstellung des Hydrosulfits mit $TiCl_3$.

D.R.P. Nr.	Klasse	Autor	Kurze Charakteristik
144 281	12 i	M	Zusatz von Zinkstaub zu Hydrosulfit.
144 632	12 i	B	Verwendung anderer Salze als NaCl zum Aussalzen.
148 125	12 i	B	Herstellung des Hydrosulfits aus Alkalimetall und SO_2.
160 529	12 i	B	Entwässerung des Hydrats mit Alkohol in der Hitze.
162 875	12 o	M	Hydrosulfit-Ketonverbindungen mit NaOH und NH_3.
162 912	12 i	B	Abscheidung des wasserfreien Hydrosulfits aus seiner Lösung mit heißem Alkohol.
165 280	12 o	M	Hydrosulfitaldehydverbindungen.
165 807	12 o	B	$NaHSO_2 . CH_2O$ aus $Na_2S_2O_4 . 2CH_2O$ oder $NaHSO_3 . CH_2O$ mit Zink und Säure.
165 808	12 o	M	Hydrosulfitketonverbindungen mit NH_3 ohne NaOH.
168 729	12 o	B	Fraktionierte Kristallisation von $Na_2S_2O_4 . 2CH_2O$.
171 362	12 i	B	Entwässerung des Hydrats mit konz. Aetzalkali bei höherer Temperatur.
171 363	12 i	B	Abscheidung des wasserfreien Hydrosulfits aus seiner Lösung mit Aetzalkali bei höherer Temperatur.
171 991	12 i	B	Entwässern des Hydrats durch Erhitzen mit NaCl-lösung.
172 217	12 o	M	$ZnSO_2 . CH_2O . H_2O$ aus $ZnS_2O_4 . 2CH_2O$ mit Alkali.
172 929	12 i	B	Umsetzung von Zn-Salzen in Alkalisalze mit NaOH.
175 582	12 g	Dr. Sigmund Kapff-Aachen	Reduktion von $NaHSO_3$ mit HCOOH.
180 529	12 o	B	$NaHSO_2 . CH_2O$ aus $1\,CH_2O$, $1\,Na_2S_2O_4$ und 1 NaOH.
180 832	12 o	M	$NaHSO_2 . CH_2O$ aus Ketonsulfoxylat mit CH_2O.
184 564	12 i	Grünau, Landshoff und Meyer	ZnS_2O_4 aus Zn und SO_2 mit wenig H_2O.
187 494	12 o	M	$ZnSO_2 . CH_2O . H_2O$ aus $ZnS_2O_4 . 2CH_2O$ mit $Zn(OH)_2$ oder $ZnCO_3$.
188 139	12 i	B	Entwässern des Hydrats allein durch Erhitzen.
189 088	12 i	B	Abscheidung des wasserfreien Hydrosulfits bei gewöhnlicher Temperatur mit sehr konz. Aetzalkali.
191 594	12 i	M	Eindampfen von Hydrosulfitlösungen im Vakuum unter 48°.
194 052	12 o	B	Formaldehydsulfoxylat aus neutralem $ZnSO_3$ oder $(NH_4)_2SO_3$.
199 618	12 o	H	$ZnSO_2 . CH_2O . H_2O$ aus 1 Zn, $1\,SO_2$ und $1\,CH_2O$.
200 291	12 i	B	Entwässern des Hydrats durch Auftropfen auf eine heiße Platte.
202 242	12 o	B	Aldehydsulfoxylate aus Zn, Aldehyd und Bisulfit bei Siedetemperatur.
202 825	12 o	H	$ZnS_2O_4 . 2CH_2O$ aus 1 Zn, $2\,SO_2$ und $2\,CH_2O$.
202 826	12 o	H	Einwirkung von $1—2\,SO_2$ und CH_2O auf 1 Zn.

D.R.P. Nr.	Klasse	Autor	Kurze Charakteristik
202 827	12 o	H	Trennung der Kristalle von $NaHSO_2 . CH_2O$ vom Kristallbrei.
203 846	12 i	FF	Komplexe Verbindung zwischen ZnS_2O_4- und NH_4-Salzen.
203 910	12 i	FF	Umwandlung der komplexen Verbindungen in Alkalisalze.
204 063	12 i	B	Herstellung sehr konz. Hydrosulfitlösungen aus Zn, SO_2 und $NaHSO_3$.
207 593	12 i	B	Eindampfen von Hydrosulfitlösungen unter Durchleiten von NH_3.
207 760	12 i	B	Abscheidung des Hydrosulfits aus seiner Lösung mit NH_3.
207 846	12 o	M	Ketonsulfoxylat durch Reduktion von Ketonhydrosulfit.
210 467	12 o	M	Ketonsulfoxylat aus neutralem $ZnSO_3$ oder $(NH_4)_2SO_3$, Keton und Zn.
212 070	12 o	H	Herstellung von Salzen der Disulfoacetaldehydsulfoxylsäure.
213 586	12 i	H	Entwässern von Hydrat durch Erhitzen auf 100° im Vakuum im staubig trockenen Zustand.
213 587	12 i	B	Versetzen von CaS_2O_4 mit CaO.
214 041	12 o	B	Herstellung von $ZnS_2O_4 . 2CH_2O$.
214 043	12 o	H	Formaldehydsulfoxylat aus Stickstoffderivaten der Methylensulfoxylate und CH_2O.
216 072	12 q	H	Iminoderivate der methylschwefligen Säure.
216 073	12 q	H	Nitroloderivate der methylschwefligen Säure.
216 074	12 q	H	Reduktion von $NH(CH_2O.SO_2Na)_2$ zu $N(CH_2OSONa)_3$.
216 121	12 q	H	Reduktion von $N(CH_2O . SO_2Na)_3$ zu $N(CH_2OSONa)_3$.
217 038	12 i	FF	Herstellung von $2ZnS_2O_4 . Na_2SO_3$.
218 192	12 i	B	Haltbares ZnS_2O_4 aus Zn und SO_2 unter Alkohol über 40°.
220 718	12 i	B	Zusatz von Basen zu den „verwitterten“ Hydrosulfitkristallen.
221 614	12 h	Chaumat	Elektrochemische Reduktion von Bisulfit.
222 195	12 o	B	Zink- oder NH_4-Salze als Katalysatoren bei der Reduktion von $NaHSO_3 . CH_2O$ mit Zn ohne Säure.
223 260	12 i	Chem. Fabrik Flörsheim	Eindampfen von Hydrosulfitlösungen im inerten Gasstrom.
224 863	12 o	B u. M	$ZnSO_2 . CH_2O . H_2O$ aus Zn- oder NH_4-Salzen und Zn ohne Säure.
226 220	12 i	B	Erhitzen von verwittertem Hydrosulfit mit Alkohol oder Salzlösung.
227 779	12 i	G	Entwässern des Hydrats mit C_2H_5ONa.
228 206	12 q	K. Sünder in Legnano	Anilinderivat der Formaldehydsulfoxylsäure.
228 207	12 q	K. Sünder in Legnano	Anilinderivat der Formaldehydsulfoxylsäure.

D.R.P. Nr.	Klasse	Autor	Kurze Charakteristik
235 310	12 i	H	Wasserfreies Hydrosulfit aus nitrilomethylensulfoxylsaurem Salz und Bisulfit.
235 835	11 i	B	Wasserfreies Hydrosulfit aus $NaHSO_3$ und $NaHSO_2 . CH_2O$.
237 164	12 i	B	Entwässern des Hydrats im Vakuum, das durch getrocknete Gase aufgehoben wird.
237 165	12 i	B	Entwässern des Hydrats im Vakuum unter Zersetzung eines Teils von ihm.
237 449	12 i	Hermann Schulze in Bernburg	Alkalihydrosulfit aus MgS_2O_4 und Alkalichlorid in reiner Lösung.
241 991	12 i	Hermann Schulze in Bernburg	Alkalihydrosulfit aus MgS_2O_4 und Alkalichlorid in Rohlaugen.

IV. Technische Anwendung [1]).

Patentliteratur.

D.R.P. Nr.	Klasse	Autor	Kurze Charakteristik
133 478	8 k	B	Aetzen von gefärbten Fasern mit festen Hydrosulfiten oder konz. Hydrosulfitlösungen.
135 725	8 k	B	Zusatz von $NaHSO_3$ zur Aetze.
137 884	8 k	B	Küpen mit Indigo in borsaurer Lösung.
139 217	8 k	B	Drucken von Indigo mit Zinkhydrosulfitdoppelsalzen und schwachem Alkali.
139 567	12 p	M	Elektrochemische Reduktion von Indigo.
139 834	8 k	B	Küpen mit einem blauen Anthrazenfarbstoff.
139 835	8 k	B	Küpen mit einem gelben Anthrazenfarbstoff.
141 450	8 k	B	Drucken von Indigo mit ZnS_2O_4-Doppelsalzen und Lösungsmittel für Indigweiß.
143 048	8 k	Kattunfabrik Augsburg	Aetzen mit Zn-Staub und K_2SO_3.
146 797	8 k	M	Färben von Schwefelfarbstoffen in der Küpe.
152 907	8 m	B	Indigohydrosulfitküpen mit Leim und NH_4-Salzen.
163 621	8 m	Cassella & Co.	Färben von Leder mit Schwefelfarbstoff und Hyraldit.
164 880	8 m	M	Hydrosulfitküpe mit Ketonhydrosulfit und $NaHSO_3$.

[1]) Während die Literaturangaben der übrigen Abschnitte möglichst vollständig sind, kann bei dem so ausgedehnten Gebiet der Anwendung des Hydrosulfits in Färberei und Druckerei nur eine mehr oder minder willkürliche, illustrierende Literaturauswahl gebracht werden.

D.R.P. Nr.	Klasse	Autor	Kurze Charakteristik
165 219	8 n	B	Buntätzen mit Hydrosulfitformaldehyd, Tannin, basischem Farbstoff und aromatischen Aminoverbindungen.
166 717	8 n	M	Lithopon für reines Aetzweiß.
166 783	8 n	Cassella & Co.	Zusatz von $\overset{II}{Me}O$ oder $\overset{II}{Me}CO_3$ zu $Na_2S_2O_4 . 2CH_2O$ zur Steigerung des Aetzens.
167 530	8 n	B	Zusatz von Fe-, Ni- oder Sn-Salzen zu $NaHSO_2 . CH_2O$ (Steigerung des Aetzens).
172 675	8 n	B	Zusatz von Oxyd des Fe, Ni oder Sn resp. der Metalle zu Sulfoxylat.
172 676	8 n	B	Weiterer Zusatz von Nitrit zu Sulfoxylat.
173 878	8 n	M	Indigodruck mit $Na_2S_2O_4 . 2CH_2O$ und starkem Aetzkali.
176 062	8 n	Schmidt	Weiß- und Buntätzen von echtem Braun.
176 426	8 n	P. Ribbert	Aetzreserven unter Küpenfarbstoffen auf mit Hydrosulfit ätzbaren Färbungen.
177 171	8 n	M	Aetzen von β-Naphtolazofarbstoffen mit Ketonhydrosulfit.
177 952	8 m	B	Echte Färbungen auf Stückware mittels Farbstoffen der Indanthrenklasse.
179 454	8 n	M	Indigodruck mit alkalischem Hydrosulfitformaldehyd und Glukose.
180 727	8 n	M	Zusatz von aromatischen Aminobenzylbasen beim Aetzen von β-Naphtolazofarbstoffen mit Aldehydhydrosulfit.
181 721	8 n	Cassella & Co.	Leicht ätzbares Naphtylaminbordeaux mit einem Gemenge von β-Naphtol und β-Naphtolsulfosäure.
182 043	8 m	Budde & Co.	Zwei- oder mehrfarbige Effekte in im Stück gefärbten Geweben.
183 668	8 n	P. Ribbert	Aetzreserven unter Küpenfarbstoffen auf mit Hydrosulfit ätzbaren Färbungen.
184 381	8 n	B	Aetzen gefärbter Böden mit Sulfoxylat, Zusatz von Salzen organischer Ammoniumbasen.
184 767	8 i	B	Abziehen von Farbstoffen mit $ZnSO_2 . CH_2O . H_2O$ und Säure.
185 689	12 q	B	Stickstoffderivate der Formaldehydsulfoxylsäure.
186 050	8 n	Sünder	Aetzen von Bordeaux mit Rongalit, Zusatz von Anthrachinon.
186 442	8 n	B	Aetzen mit wasserfreiem Hydrosulfit und viel Alkali.
186 443	8 n	B	Aetzen mit wasserfreiem Hydrosulfit und konz. Salzlösung.
186 979	8 n	P. Ribbert	Aetzreserven unter Küpenfarbstoffen auf mit Hydrosulfit ätzbaren Färbungen.
188 700	8 n	M	Aetzen mit Hydrosulfitformaldehyd, Zusatz von CH_2O und z. B. Setopalin.

D.R.P. Nr.	Klasse	Autor	Kurze Charakteristik
188 837	12 q	G	Aetzprodukt aus Hydrosulfit, Anhydroformaldehydanilin und CH_2O.
191 495	8 n	B	Aetzen mit wasserfreiem Hydrosulfit unter Ausschluß von Wasser (Druckfarbe mit Glyzerin).
192 243	8 n	G	Aetzpräparat aus $NaHSO_2.CH_2O$ und Anhydroformaldehydanilinbisulfit.
192 431	8 n	B	Aetzfarbe aus wasserfreiem Hydrosulfit und Sirup.
194 878	8 m	R. Haller	Aetzen von Indigofärbung mit Hydrosulfit NF und Seife.
196 693	8 m	B	Drucken mit Indigo (Druckfarbe: Indigo, Rongalit und schwache Base).
197 929	12 q	G	Aetzpräparat aus $NaHSO_2.CH_2O$ und Anhydroformaldehydderivat von aromatischen Aminen.
200 818	8 n	Cassella & Co.	Drucken mit Schwefelfarbstoffen (Hydrosulfit und Glyzerin).
200 927	8 n	Kalle & Co.	Aetzen von Thioindigorot mit Hydrosulfit.
204 565	8 n	M. Schwarz	Aetzen von Indigofärbung mit Rongalit und Aminen.
207 574	8 m	M	Färben mit einem Thioindigoderivat unter Verwendung von Hydrosulfit.
208 845	8 m	FF	Fixieren von Dianthrachinonylamin mit Hydrosulfit.
208 998	8 n	Engl. Wollenwarenmanufaktur	Buntätzdrucke auf halbwollenen Stoffen.
209 122	8 n	Kalle & Co.	Aetzen von Thioindigorot mit Hydrosulfit unter Zusatz von Anthrachinon.
212 791	8 n	Kalle & Co.	Aetzen von Thioindigorot und Baden in verdünntem Alkohol.
212 792	8 n	Kalle & Co.	Aetzen von Indigo mit Hydrosulfit und Baden in verdünntem Alkohol.
213 583	8 n	Kalle & Co.	Aetzen von Indigo mit Hydrosulfit unter Zusatz von Anthrachinon.
217 587	8 n	Chem. Fabrik Uerdingen	Drucken mit Schwefelfarbstoffen (Na_2S, NaOH und Rongalit).
217 837	8 n	Kalle & Co.	Kombination von Küpenfarbstoffen im Druck.
218 474	8 m	Schmid	Echtes Braun in Färberei und Druckerei.
223 143	8 m	H. Chaumat-Paris	Elektrochemische Reduktion von Indigblau.
227 319	8 m	B	Haltbares Indigweiß mit Zusatz von Hydrosulfit.
228 753	8 n	FF	Pararot- oder Bordeauxeffekte auf direkten Farbstoffen.
228 754	8 n	FF	Pararot- oder Bordeauxeffekte auf direkten Farbstoffen.
229 023	8 n	B	Aetzen mit Rongalit und Ammoniumverbindung mit Sulfogruppen.
231 487	8 n	H	Aetzen mit nitrilomethylensulfoxylsauren Salzen, Zusatz von nicht flüchtigen organischen Salzen.

D.R.P. Nr.	Klasse	Autor	Kurze Charakteristik
231 543	8 n	B	Aetzeffekte auf Küpenfarbstoffen mit Sulfoxylat.
233 104	8 n	FF	Bunte Reserveneffekte beim Drucken mit Küpenfarbstoffen.
235 879	8 n	B	Aetzeffekte auf Küpenfarbstoffen mit Sulfoxylat.
235 880	8 n	B	Aetzeffekte auf Küpenfarbstoffen mit Sulfoxylat.
236 289	8 n	FF	Pararot- oder Bordeauxeffekte auf direkten Farbstoffen.

V. Technische Anwendung.

Zeitschriftenliteratur.

L. Baumann und G. Thesmar, Aetzen von α-Naphtylaminbordeaux mit Hydrosulfitformaldehyd bei Abwesenheit von Eisensalzen. Z. f. F.- u. T.-I. **5**, 221—223 (1906).

Dieselben, Note sur l'hydrosulfite de soude formaldehyde et sur les progrès réalisés par son application dans l'industrie de la toile peinte. Rev. gén. mat. col. **14**, 273—279 (1910).

Dieselben, Formaldehydnatriumhydrosulfit und die Fortschritte bei seiner Anwendung im Zeugdruck. Färb.-Ztg. **21**, 360 (1910).

Dieselben, Ueber das Formaldehydhydrosulfit und die durch seine Anwendung im Baumwolldruck bewirkten Fortschritte. Bull. soc. ind. Mulh. **80**, 59—80 (1910).

L. Beaudet, Einwirkung der schwefligen und der hydroschwefligen Säure auf reine und unreine Zuckerlösungen. Z. f. Rübenzuckerind. **39**, 271—274 (1897).

F. Becker, Verwendung des Hydrosulfits zum Reinigen von Zuckersäften. Z. f. Zuckerind. Böhmen **10**, 214 (1885). Siehe auch Dingl. polyt. Journ. **259**, 321.

A. Bernthsen, Ueber Salze und Derivate der hydroschwefligen Säure; Indigodruck und Aetzverfahren. VI. intern. Kongr. f. angew. Ch., Rom 1906, Sektion IV b.

A. Binz und F. Rung, Ausnutzung des Indigos in der Hydrosulfitküpe. Z. f. angew. Ch. **11**, 957—960 (1898). Ref. Färb.-Ztg. **11**, 175 (1900).

A. Binz, Zur Kenntnis des Aetzens von Baumwollfärbungen mit Hydrosulfit. Z. f. F.- u. T.-I. **3**, 21—24 (1904).

A. Binz und Th. Marx, Ueber gebromte Indigotine. Z. f. angew. Ch. **22**, 1757—1759 (1909).

A. Binz und K. Mandowsky, Zur Theorie der Indigoküpe. 21. Mitteilung. Ber. **44**, 1225—1229 (1911).

A. Binz und K. Schaedel, Zur Theorie der Indigoküpe. 22. Mitteilung. Ber. **45**, 586—598 (1912).

R. Bondorf, Die zur Zeit gebrauchten Aetzverfahren auf Baumwolle, Wolle, Halbwolle, Seide und Halbseide. Z. f. F.- u. T.-I. **4**, 483 (1905).

Bonn, Aetzen von α-Naphtylaminbordeaux bei Gegenwart von Rodogen oder Indulinscharlach. Z. f. F. u. T.-I. **5**, 257 (1906).

L. Descamps, Ueber die Einführung der kristallisierten Hydrosulfite in die Zuckerraffinerie und Brennerei. Bull. de l'assoc. des chim. de sucre **24**, 875—876 (1907).

A. Durig, Kleine Mitteilung zur biochemischen Versuchsmethodik des Hydrosulfits. Biochem. Ztg. **4**, 65—77 (1907).

R. Dutilloy, Die Redos. Bull. de l'assoc. des chim. de sucre **24**, 513—521 (1907).

Derselbe, Beobachtungen, im Verlauf der letzten Kampagne beim Gebrauch von Hydrosulfiten gemacht. Bull. de l'assoc. des chim. du sucre **24**, 1683 bis 1687 (1907).

Derselbe, Ueber die Hydrosulfite in der Zuckerraffinerie. Bull. de l'assoc. des chim. de sucre **25**, 913—916 (1908).

Derselbe, Hydrosulfit und die Arbeit auf Zucker und Melasse in zwei Kesseln. Bull. de l'assoc. des chim. de sucre **26**, 1051—1055 (1909).

F. Erban, Die Fortschritte auf dem Gebiete der Indigofärberei auf Baumwolle seit der Einführung des künstlichen Indigos. Z. f. F.- u. T.-I. **5**, 2 (1906).

Derselbe, Fortschritte in der Fabrikation und Anwendung künstlicher Küpenfarbstoffe. Färb.-Ztg. **19**, 137 (1908); ib. **20**, 298 (1909).

Derselbe, Moderne Probleme auf dem Arbeitsfeld der Koloristen. Färb.-Ztg. **21**, 22—25 (1910).

Derselbe, Blaurotartikel. Färb.-Ztg. **21**, (1910).

W. Ernst, Neuerungen auf dem Gebiet der Druckerei. Färb.-Ztg. **16**, 225 (1905).

S. Filipowski und E. Trepka, Aetzen von Eisfarben. Z. f. F.- u. T.-I. **6**, 93 (1907).

M. v. Gallois, Ueber die Fixierung indigoider Küpenfarbstoffe im Dampfdruck. Färber-Ztg. (Lehne) **1911**, 301.

J. Garçon, Beobachtungen über Indigofärberei. Z. f. F.- u. T.-I. **2**, 226 (1903).

A. Herzfeld, Ueber die Verwendbarkeit des Hydrosulfits als Bleichmittel in der Zuckerfabrikation. Z. d. Ver. d. D. Zuckerind. **43**, 629—637 (1906); Chem. C. **1906**, II, 70.

Derselbe, Bleichwirkung von Hydrosulfit auf Karamel. Z. d. Ver. d. D. Zuckerind. **44**, 1088—1097 (1907).

W. Kielbasinski, Kontrolle der Hydrosulfitküpe. Z. f. F.- u. T.-I. **2**, 33—34 (1903).

Kielmeyer, Fortschritte der Färberei, Druckerei und Bleicherei von 1800—1900, Färb.-Ztg. **11**, 1 (1900).

Lehmann, Ueber Hydrosulfitküpe. Färb.-Ztg. **19**, 329 (1908).

W. Ludwig, Natürliches Aetzen von α-Naphtylaminbordeaux. Z. f. F.-. u. T.-I. **5**, 453 (1906).

W. Müller, Aetzen von Indigo mit Hydrosulfit. Färb.-Ztg. **20**, 385 (1909).

Neander, Wollätzdruck. Z. f. F.- u. T.-I. **6**, 157 (1907).

St. Njemiovsky, Ueber die hydroschweflige Säure und deren Einwirkung auf Zuckerlösungen. Oesterr.-Ung. Z. f. Zuckerind. **37**, 186—198 (1908).

N. Planowsky, Rolle des Anthrachinons bei dem Aetzen von α-Naphtylaminbordeaux mit Rongalit. Z. f. F.- u. T.-I. **6**, 109 (1907).

K. Raczkowski, Praxis der Hydrosulfitgewinnung. Z. f. F.- u. T.-I. **4**, 192—194 (1905).

H. Regel, Wolldruck. Z. f. F.- u. T.-I. **5**, 201 (1906).

K. Reinking, Entwicklung des Aetzens von Indigo mit Reduktionsmitteln. Färb.-Ztg. **21**, 25—34 (1910).

Derselbe, Entwicklung des Aetzens von Indigo mit Formaldehydsulfoxylat. Färb.-Ztg. **21**, 243 (1910).

J. Rosenberg, Ueber Küpenfarbstoffe. Färb.-Ztg. **20**, 353 (1909); Z. f. angew. Ch. **22**, 2129—2131 (1909).

H. Schmid, Die Anwendung der haltbaren Hydrosulfite in der Druckerei. Chem.-Ztg. **28**, 739—744 (1904); ib. **29**, 609—613 (1905).

P. Schützenberger und de Lalande, Note sur un nouveau procédé de teinture et d'impression au moyen de l'indigo. Bull. Soc. Chim. **20**, 7—11 (1873).

F. S. Sinnat, The valuation of commercial hydrosulphites. J. Soc. of Dyers and Col. **26**, 57—58 (1910).

A. Werner, Ueber Aetzen von α-Naphtylaminbordeaux. Z. f. F.- u. T.-I. **5**, 163 (1906).

B. Wuth, Ueber Hydrosulfite und deren Anwendung in der Färberei, Druckerei und Bleicherei. Z. f. F.- u. T.-I. **6**, 381 (1907).

Derselbe, Hydrosulfite und ihre technische Anwendung. J. Soc. of Dyers and Col. **23**, 299—305 (1907); Färb.-Ztg. **19**, 244 (1908).

Die Konstitutionserforschung der wichtigsten Opiumalkaloide.

Von

Dr. Paul Kappelmeier.

Mit 4 Texttafeln.

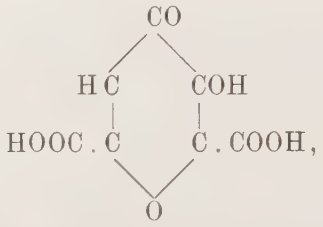
I. Einleitung.

Infolge ihrer eigenartigen chemischen und physiologischen Eigenschaften haben die Pflanzenalkaloide schon von Anfang an eine für sich stehende, gut charakterisierte Gruppe von Verbindungen gebildet. Wenn auch die Ansicht darüber, welche organische Pflanzenbasen noch zu den Alkaloiden zu zählen sind und welche nicht, sich im Laufe der Jahre in einigen Punkten verschoben hat, man zum Beispiel heutzutage die Purinderivate und die aliphatischen Aminoverbindungen (Asparagin, Betain usw.) nicht mehr zu den Alkaloiden im eigentlichen Sinne zählt, so hat sich doch im wesentlichen die Betrachtung und Erforschung dieser interessanten Naturprodukte als die eines selbständigen Teiles der organischen Chemie nach wie vor aufrecht erhalten. Und Hand in Hand mit dem Aufschwung, den die organische Chemie seit den dreißiger Jahren des vorigen Jahrhunderts genommen hat, haben sich auch unsere Kenntnisse über die Eigenschaften und die Konstitution der verschiedenen Alkaloide stets weiter vervollständigt. Die Zahl der jetzt bekannten Alkaloide überschreitet die Hundert schon bedeutend, und noch immer kommen neue Glieder hinzu.

Auf Grund ihres chemischen Verhaltens und gleichzeitig auch im Hinblick auf gemeinschaftliches Vorkommen in den verschiedenen Pflanzen hat sich allmählich eine Einteilung und Absonderung der Alkaloide in mehrere große Gruppen vollzogen, unter denen die Gruppe der Opiumalkaloide von jeher das Interesse der Forscher in starkem Maße beansprucht hat.

Das seit alten Zeiten bereits vielen Völkern bekannte narkotische Mittel Opium, früher auch als Mekonium bezeichnet, wird erhalten aus verschiedenen Varietäten der Mohnpflanze, *Papaver Somniferum* L.

Zu diesem Zwecke werden zur Erntezeit (Juli, August) in die noch unreifen Fruchtkapseln mehrere Einschnitte gemacht, wobei der Milchsaft in reichlicher Menge ausfließt und nach dem Eintrocknen gesammelt werden kann [1]). Das so erhaltene Opium stellt ein Gemenge der verschiedensten Stoffe dar. Die darin vorkommenden Alkaloide finden sich an Mekonsäure (Oxychelidonsäure)



Milchsäure und Schwefelsäure gebunden vor. Daneben aber enthält das Opium noch allerlei Eiweißstoffe, Pektinstoffe, Harze, Zucker, Gummi, Kautschuk und andere im Pflanzenorganismus anzutreffende Verbindungen. Auch Aschenbestandteile fehlen nie. Das im Opium vorhandene Mekonin kann als ein Spaltstück des Narkotins angesehen werden (siehe S. 308).

Gegenwärtig sind etwa zwanzig Alkaloide aus dem Opium isoliert worden, von denen aber nur Morphin, Narkotin, Papaverin, Kodein, Narcein und Thebain in nennenswerten Mengen darin enthalten sind. Nur diese, sowie das dem Papaverin nahe verwandte Laudanosin sollen daher in dieser Monographie berücksichtigt werden, desgleichen auch noch Hydrokotarnin, welches als Abbauprodukt des Narkotins, und Pseudomorphin, das wegen seiner engen Beziehung zum Morphin von Interesse ist.

Die Konstitution von Narkotin, Narcein, Papaverin und Laudanosin kann als einwandfrei erwiesen betrachtet werden; die beiden letzteren Basen, sowie auch Narkotin, sind bereits auf synthetischem Wege erhalten worden [2]). Dagegen ist die Frage nach dem inneren Bau

---

[1]) Vor kurzem ließ W. Heinrici ein Verfahren patentieren zur Gewinnung von Alkaloiden aus Mohnsaft, welches darin besteht, daß der aus zerkleinerten Mohnpflanzen erhaltene Preßsaft, nach vorheriger Konzentration im Vakuum, mit Fermenten oder geringen Mengen eines Oxydationsmittels versetzt oder der natürlichen Gärung durch Mikroorganismen überlassen wird. Aus dem fermentierten Rohsaft, der die Alkaloide in größeren Konzentrationen erhält, werden diese nach den üblichen Methoden isoliert (Chem. Zentralblatt **1911**, I, 853).

[2]) Da Narcein sich sehr leicht aus Narkotin darstellen läßt, ist damit gleichzeitig die Synthese jener Base als gelöst zu betrachten.

der Morphiumalkaloide (Morphin, Kodein und Thebain) noch nicht vollständig klargelegt, doch haben gerade die zahlreichen Untersuchungen der letzten Jahre auf diesem Gebiete wesentliche neue Ergebnisse gebracht, und die Hoffnung erscheint berechtigt, daß in nicht allzuferner Zeit auch hier der Schleier gelüftet sein wird, der dem forschenden Auge bisher die letzten Feinheiten im Bau dieser subtilen Körper verborgen gehalten hat.

Seine charakteristische pharmakologische Wirksamkeit und damit das lebhafte, sowohl von seiten der Chemie als der Medizin entgegengebrachte Interesse verdankt das Opium vor allem der Anwesenheit des Morphins, dessen Gehalt darin zwischen 2,7 bis 22,8% [1]) schwanken kann. Für die Morphingewinnung kommt in erster Linie türkisches Opium aus Kleinasien in Frage. Nur in schlechten Erntejahren wird auch das morphinärmere, narkotinreichere persische Opium herangezogen. Die Verarbeitung des Opiums und die Isolierung der einzelnen Alkaloide beruht im Prinzip auf der Darstellung schwerlöslicher Salze. Die Trennung auf Grund der verschiedenen Basizität empfiehlt sich weniger. Fabrikatorische Einzelheiten werden begreiflicherweise auf das sorgfältigste geheimgehalten. Im allgemeinen sind die diesbezüglichen Angaben in der Literatur nicht gerade falsch, können aber doch unter Umständen den Verhältnissen nicht entsprechen, da die Eigenschaften eines Alkaloidgemisches mitunter sehr stark abhängig sind von den Mengen der einzelnen Bestandteile und sich durch geringe Beimengungen das Bild wesentlich verschieben kann.

Für die medizinische Verwendbarkeit der Opiumalkaloide sind hauptsächlich Morphin und Kodein von Bedeutung. Da der Bedarf an Kodein aus dem Opium nicht gedeckt werden kann, werden stets größere Mengen dieser Base durch Methylierung von Morphin dargestellt. Ferner finden auch zahlreiche andere Morphinderivate in der Heilkunde Anwendung, wie beispielsweise Apomorphin, Aethylmorphin (Dionin), Diacetylmorphin (Heroin) und Benzylmorphin (Peronin).

Unter dem Namen Pantopon befindet sich ein Gemisch der Chlorhydrate sämtlicher Opiumalkaloide im Handel, während als Skopomorphin ein Gemenge von Morphin und Skopolamin bezeichnet wird.

[1]) Roscoe-Schorlemmers Lehrbuch der organischen Chemie von J. W. Brühl, VI. Teil (1901). Dort finden sich auch noch zahlreiche andere Angaben über die Zusammensetzung des Opiums, seine Aufarbeitung usw.

II. Gruppe der Morphiumalkaloide.

Morphin, $C_{17}H_{19}NO_3$, und Kodein, $C_{18}H_{21}NO_3$.

1. Die Oxazinhypothese — Morphol und Morphenol.

Obwohl das Morphin von allen Pflanzenalkaloiden das am längsten bekannte ist und uns die letzten dreißig Jahre, vor allem durch die ausgezeichneten Untersuchungen von Knorr, Pschorr, Freund und Vongerichten, ausgiebiges Material zur Beurteilung seiner Konstitution geliefert haben, kann doch bis heute noch nicht von einer endgültigen Lösung der Frage nach dem Bau dieses komplizierten Körpers gesprochen werden. Immerhin ist zu erwarten, daß die vollständige Konstitutionserforschung des Morphins in absehbarer Zeit zu einem befriedigenden Abschluß gelangen wird, und es scheint auch wohl festzustehen, daß in der Gruppe der Morphiumalkaloide, Morphin, Kodein und Thebain, jedenfalls keine Derivate des Isochinolins vorliegen, wie dies bei den wichtigsten anderen Opiumalkaloiden mit Bestimmtheit nachgewiesen werden konnte.

Nachdem der Franzose Derosne[1]) im Jahre 1803 aus Opium einen als „Opiumsalz" bezeichneten Körper abgeschieden hatte, der wohl zum großen Teil unreines Morphin (neben Narkotin) war, gelang es 1805 dem Apotheker Sertürner[2]) in Einbeck in Hannover, die reine Base zu isolieren. Doch erkannte er erst im Jahre 1817 die basischen Eigenschaften dieses pharmakologisch wichtigsten Bestandteiles des Opiums. Als erster Vertreter einer vollständig neuen Klasse organischer Verbindungen erregte das Morphin begreiflicherweise das Interesse der Forscher in höchstem Maße. Es wurde näher untersucht von Robiquet[3]), Duflos und Pelletier[4]), wobei sich teils Verbesserungen der Darstellungsweisen und der Reinigung, teils neue Reaktionen ergaben. Die empirische Zusammensetzung wurde zuerst 1831 von Liebig ermittelt. Er gab dem Morphin die Formel $C_{34}H_{36}N_2O_6$[5]). Einige Jahre darauf gelangte Regnault auf Grund

[1]) Ann. de chim. **45**, 257 (1803).
[2]) Ann. de chim. **92**, 225 (1805).
[3]) Ann. chim. phys. **5**, 275 (1817).
[4]) Ann. chim. phys. **50**, 243 (1832); **63**, 185 (1836).
[5]) Ann. d. Chem. **21**, 1 (1836).

seiner Analysen zu der Formel $C_{34}H_{38}N_2O_6$[1]. Erst Laurent gab 1847 dem Morphin die noch heute für richtig befundene Bruttoformel $C_{17}H_{19}NO_3$[2]), welche durch ausführliche Studien über das kryoskopische Verhalten der Lösungen von Morphinverbindungen gestützt wird[3]).

Das Morphin löst sich in starken Alkalien auf zu salzartigen Verbindungen, in denen ein Wasserstoffatom der Base durch ein einwertiges Metallatom ersetzt ist, beispielsweise $C_{17}H_{18}NO_3K \cdot 1^1/_2H_2O$[4]). Anderseits können durch Einwirkung von Säurechloriden oder Säureanhydriden zwei Wasserstoffatome durch Säureradikale ersetzt werden[5]). Somit ergibt sich, daß im Morphinmolekül ein Phenolhydroxyl und eine alkoholische Hydroxylgruppe vorliegen. Das dritte Sauerstoffatom ist als sogenannter indifferenter Sauerstoff, also ätherartig gebunden, vorhanden[6]).

Ueber die Bindungsweise des Stickstoffs im Morphin gab zuerst die Hofmannsche Abbaumethode durch erschöpfende Methylierung, wie A. W. v. Hofmann[7]) sie schon früher mit großem Erfolg beim Piperidin und Koniin, dem α-Propylpiperidin, angewandt hatte, Auskunft. Wenn man nach dieser Methode Jodmethyl und Natriumäthylat auf Morphin einwirken läßt, so werden zwei Methylgruppen in das Molekül aufgenommen, und zwar eine an Stelle des Wasserstoffatoms des Phenolhydroxyls, und eine, die als Jodmethyl an den Stickstoff addiert wird. Man erhält Kodeinjodmethylat[8]). Gleichzeitig beweist dieser Vorgang, daß der Stickstoff im Morphin tertiärer Natur ist und daß das Kodein als der Monomethyläther des Morphins zu betrachten ist.

Durch Silberoxyd läßt sich das Jodmethylat des Kodeins in eine Ammoniumbase überführen. Beim Erwärmen des Kodeinjodmethylats mit Natronlauge entsteht diese Ammoniumbase ebenfalls intermediär, geht aber, wie Grimaux[9]) zuerst fand, unter Wasserabspaltung leicht über in die neue tertiäre Base Methylmorphimethin.

---

[1]) Ann. d. Chem. **26**, 10 (1838).

[2]) Ann. chim. phys. [3] **19**, 361 (1847).

[3]) v. Klobukow, Zeitschr. phys. Ch. **3**, 476 (1889).

[4]) Chastaing, Jahresber. **1881**, 928.

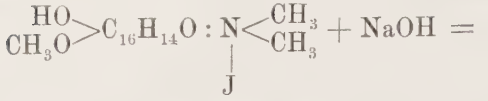
[5]) Wright, Journ. chem. soc. **27**, 1033 (1874). Beckett und Wright, ibid. **28**, 312 (1875); Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 98 (1880).

[6]) Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 1117 (1889).

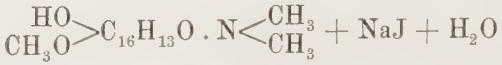
[7]) Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 494, 659, 705 (1881).

[8]) Grimaux, Compt. rend. **92**, 1140 (1881).

[9]) Compt. rend. **93**, 591 (1882).

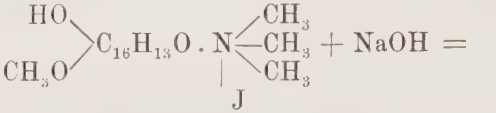


Kodeinjodmethylat

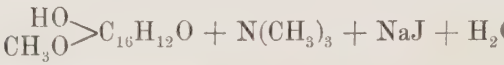


Methylmorphimethin.

Die weitere Aufspaltung in dieser Richtung, durch Kochen des Methylmorphimethinjodmethylates mit Natronlauge, lieferte Trimethylamin[1]) neben einem stickstofffreien Spaltstück, das bei der Destillation mit Zinkstaub Phenanthren ergab.



Methylmorphimethinjodmethylat



Phenanthrenderivat.

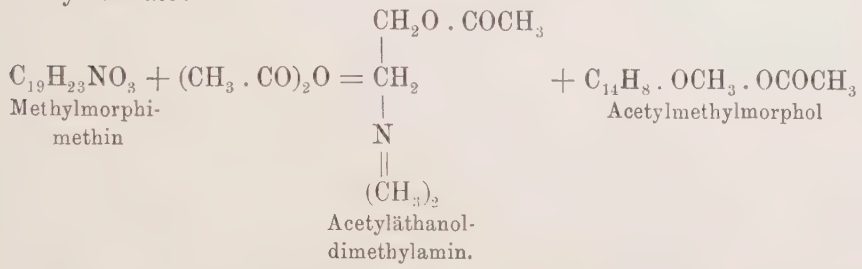
Vongerichten konnte die Bildung des Phenanthrens auch nachweisen beim direkten Erhitzen von Morphin mit Zinkstaub[2]).

Aus der Tatsache, daß nicht schon aus dem Kodeinmethylhydroxyd in der Wärme Trimethylamin abgespalten wird, sondern erst aus dem Produkt der zweiten erschöpfenden Methylierung, geht mit Sicherheit hervor, daß der Stickstoff im Morphin nicht frei steht, sondern als Glied eines ringförmigen Komplexes darin enthalten ist. Ferner beweist das Entstehen von Trimethylamin als Spaltstück, daß schon im Morphin eine Methylgruppe an den Stickstoff gebunden sein muß.

Ein weiterer Schritt in der Erkenntnis der Konstitution des Morphins war die von O. Fischer und Vongerichten[3]) aufgefundene, jedoch erst von Ludwig Knorr eingehender studierte Spaltung des Methylmorphimethins in Methylmorphol, ein Oxymethoxyphenanthren, und Aethanoldimethylamin[4]) durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid in der Wärme. Selbstverständlich

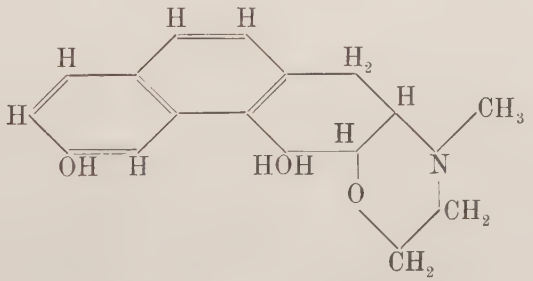
[1]) Ann. d. Chem. **222**, 232 (1884); Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 183 (1889).
[2]) Ann. d. Chem. **210**, 396 (1881).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 794 (1886).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 1113 (1889).

erhält man hierbei die Spaltstücke nicht in freier Form, sondern als Acetylderivate:



Die Identifizierung des Aethanoldimethylamins bot keine großen Schwierigkeiten, da diese Base schon mehrere Jahre früher von Ladenburg nach der Wurtzschen Methode aus Chlorhydrin und Dimethylamin auf synthetischem Wege erhalten worden war[1]). Merkwürdigerweise aber konnte Knorr außer dieser glatt verlaufenden Spaltung auch das Entstehen einer leicht flüchtigen Base konstatieren, welche sich als Dimethylamin[2]) erwies.

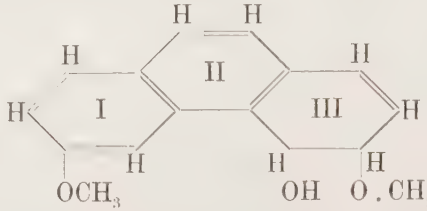
Diese Zersetzung des Methylmorphimethins, die nach Knorrs damaligen Ansichten nur hydrolytischer Natur sein konnte, führte ihn zu einer Morphinformel, der sogenannten „Oxazinformel“[3]), in welcher der indifferente Sauerstoff als Bindeglied gedacht wurde zwischen dem Phenanthrenkern und dem Kohlenstoff der stickstoffhaltigen Seitenkette $-NCH_3 . CH_2 . CH_2-$:



Der hohe Wasserstoffgehalt der Base deutete darauf hin, daß der Phenanthrenkern im Morphin teilweise hydriert ist. Am wahrscheinlichsten schien Knorr die Annahme der hydrierenden vier Wasserstoffatome an dem Benzolkern III, an den auch der Neben-

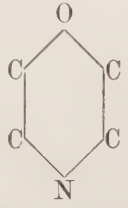
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 2408 (1881).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 181 (1889).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 1113 (1889).

ring angegliedert gedacht wurde, da sich hieraus ein Methylmorphimethin folgender Konstitution ergab:



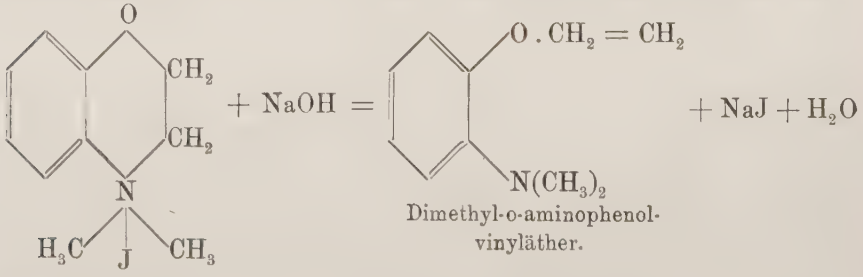
bei welchem die Spaltbarkeit durch Essigsäureanhydrid durchaus verständlich erschien im Einklang mit der Leichtigkeit, mit welcher bekanntermaßen dihydrierte Benzolkerne in rein aromatische überzugehen pflegen (siehe auch S. 235).

Zur näheren Prüfung der Haltbarkeit seiner Formel, sowie im Hinblick darauf, daß möglicherweise der Oxazinring



die Ursache der charakteristischen physiologischen Wirksamkeit des Morphins sein könnte, unterzog Knorr nun die einfacheren Oxazine einem eingehenden Studium.

Dabei konnte er zeigen, daß der Abbau durch erschöpfende Methylierung beim Phenmorpholin sich analog den Vorgängen beim Morphin abspielt. Das Methylphenmorpholinjodmethylat gibt mit Natronlauge den Vinyläther des Dimethyl-o-aminophenols[1]):

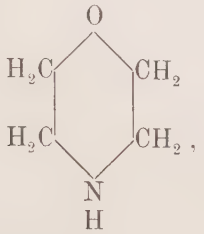


Methylphenmorpholinjodmethylat

Dimethyl-o-aminophenolvinyläther.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 732 (1899).

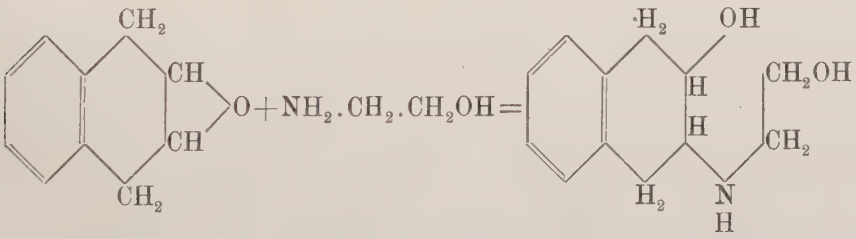
Bei der noch einfacher gebauten Muttersubstanz, dem Morpholin[1]),



so genannt wegen der Annahme einer gleichartigen Atomgruppierung im Morphin, ergab die erschöpfende Methylierung ein ähnliches Resultat. Der erwartete Divinyläther, $(CH_2 = CH)_2O$, konnte aber nicht isoliert werden; statt seiner resultierte ein höher molekulares, festes Polymerisationsprodukt.

Nachdem somit hier in zwei Fällen Analogien zu dem Verhalten des Morphins beim Hofmannschen Abbau aufgefunden waren, wandte sich Knorr der Untersuchung des Naphtalanmorpholins[2]) zu, welches in seiner Konstitution ganz der oben angeführten „Oxazinformel" für Morphin entspricht, mehr noch als Phenmorpholin, da der heterocyclische Ring einem tetrahydrierten Benzolkern angegliedert ist.

Man erhält das Naphtalanmorpholin durch Addition von Aminoäthylalkohol[3]) an Tetrahydronaphtylenoxyd, wobei Oxäthylaminotetrahydro-β-naphtol entsteht:



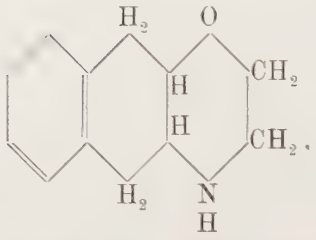
Durch Behandlung mit Kondensationsmitteln geht diese Verbindung über in Naphtalanmorpholin:

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 736 (1899).

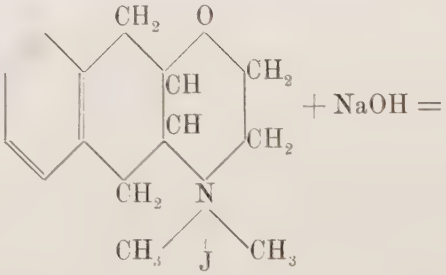
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 742 (1899).

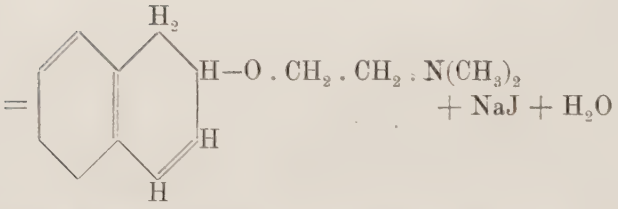
[3]) Die Darstellung des Aminoäthylalkohols geschieht aus Aethylenoxyd und Ammoniak. Knorr, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 910 (1897).



eine starke, alkaloidähnliche, sehr beständige Base, die bei Atmosphärendruck unzersetzt destilliert und neutral reagierende, gut kristallisierende Salze bildet. Sie wird durch die gebräuchlichsten Alkaloidreagenzien schon aus stark verdünnten Lösungen gefällt und zeigt in den pharmakologischen Eigenschaften der N-Alkylderivate manche Aehnlichkeit mit Morphin.

Während nun aber der Uebergang des Methylnaphtalanmorpholinjodmethylates in den Dihydro-β-naphtoläther des Dimethyloxäthylamins [1])



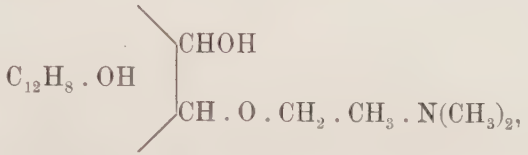


durchaus analog der Kodeinspaltung verläuft, zeigt sich bei der weiteren Spaltung, beim Zerfall der dihydrierten Systeme in die aromatischen Kerne und die Hydramine, ein großer Unterschied zwischen beiden Reaktionen. Die Zerlegung des Dihydro-β-naphtoläthers des Dimethyloxäthylamins geht sehr leicht vor sich; schon bei Zusatz von stark verdünnter Salzsäure zur wäßrigen Lösung des Aethers tritt

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 742 (1899).

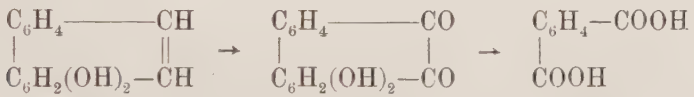
momentan Naphtalinabscheidung ein[1]). Dagegen bietet die Ueberführung des Methylmorphimethins in Phenanthrenderivat und Aethanoldimethylamin relativ große Schwierigkeiten. Die Reaktion der Methinbase mit Essigsäureanhydrid verläuft erst bei längerem Erhitzen auf 160 bis 200°[2]).

Diese Schwierigkeiten nun ließen es, mit Rücksicht auf das ganz anders geartete Verhalten des Naphtalanmorpholins, ausgeschlossen erscheinen, daß das Methylmorphimethin weiter als Derivat eines Orthodihydrophenanthrens, nach dem früheren Schema



aufgefaßt werden konnte. Eine derartige Verbindung müßte sich viel leichter spalten lassen.

Gleichzeitig schienen die wichtigen Resultate, die A. Vongerichten[3]) durch Oxydation des Morphols zu Phtalsäure gewonnen hatte,



Morphol — Morpholchinon — Phtalsäure

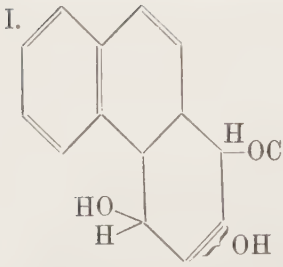
zur Annahme zu zwingen, daß auch das Methoxyl des Methylmorphimethins (dem Phenolhydroxyl des Morphins entsprechend) am dihydrierten Benzolkern haftet. Somit erschienen nach dem bis dahin bekannten Tatsachenmaterial folgende Formelbilder für Methylmorphimethin als die Richtigsten:

---

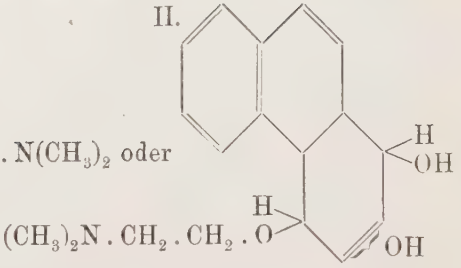
[1]) Die Unbeständigkeit dieses Naphtoläthers illustriert in trefflicher Weise die bekannte Neigung dihydrierter aromatischer Systeme, in echt aromatische überzugehen, wie wir sie z. B. auch finden bei der leichten Oxydierbarkeit des 2,5-Dihydroterephtalsäureesters, beim leichten Uebergang mancher Pyrazoline in Pyrazole, bei der Skraupschen Chinolinsynthese usw. Auf diese verhältnismäßig geringe Beständigkeit der dihydrierten Systeme im Vergleich zu rein aromatischen Verbindungen führte Knorr, wie bereits erwähnt wurde, die Zerlegbarkeit des Methylmorphimethins durch Essigsäureanhydrid zurück.

[2]) L. Knorr, Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 181 (1889).

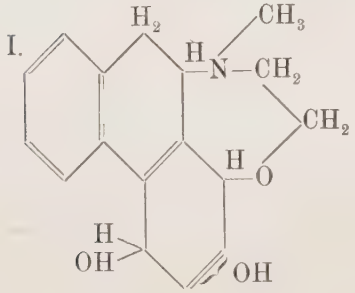
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2924 u. 3198 (1898).

I. 

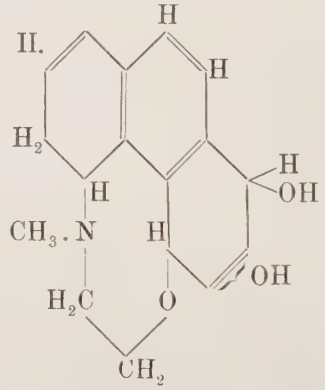
oder

II. 

Und dementsprechend für Morphin[1]):

I. 

oder

II. 

Die früher befürwortete Annahme, daß der Rest des Aethanolmethylamins, — $NCH_3 . CH_2 . CH_2 . O$ —, in Orthostellung dem tetrahydrierten Phenanthren eingefügt sei, konnte nicht mehr aufrecht erhalten werden. Am wahrscheinlichsten schien Knorr die Angliederung dieses Restes in der Peristellung (I), welche bekanntlich bei Ringschlüssen die Funktionen der Orthostellung zeigt.

Immerhin aber beruhten obige Formeln noch zum größten Teil auf Hypothesen. Selbst über die Haftstellen der Sauerstoffatome im Morphin war man sich noch absolut im unklaren. Aufschluß über diese wichtige Frage erhielt man erst, als es Vongerichten gelang, die Konstitution des Methylmorphols als 3-Methoxy-4-oxyphenanthren mit Sicherheit festzustellen, sowie den Bau des Methylmorphenols, welches er als Spaltstück des β-Methylmorphimethins auffand, aufzuklären.

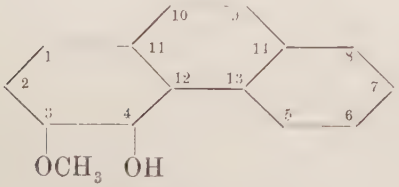
Das β-Methylmorphimethin ist ein Isomeres (jedoch kein optischer Antipode) des gewöhnlichen, des α-Methylmorphimethins, und

[1]) L. Knorr, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 747 (1899).

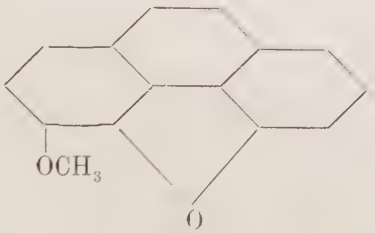
entsteht aus diesem durch Einwirkung von alkoholischem Kali oder Essigsäureanhydrid in der Wärme[1]). Letzterer Vorgang spielt sich zum Teil ab bei der Hydraminspaltung des α-Methylmorphimethins, bei welcher Gelegenheit Knorr die β-Form entdeckte.

Wird β-Methylmorphimethinjodmethylat mit alkoholischem Kali erwärmt, so erhält man Methylmorphenol[2]). Auch bei Zerlegung von β-Methylmorphimethinmethylhydroxyd durch Erhitzen entsteht es; gleichzeitig bilden sich Trimethylamin und Aethylen[3]).

Nachstehende Formeln entsprechen dem Bau des Methylmorphols und des Methylmorphenols:



Methylmorphol[4])



Methylmorphenol.

Vongerichten stützte seine Anschauungen über die Konstitution dieser Körper auf ausgiebiges experimentelles Material[5]):

1. die Reduzierbarkeit des Morphenols durch Zinkstaub zu Phenanthren;
2. die Ueberführung des Morphenols in Morphol durch Natrium;
3. die Oxydierbarkeit des Morphols und seiner Derivate zu Abkömmlingen des Phenanthrenchinons;
4. die Eigenschaft des Morpholchinons, gleich dem nahe verwandten Alizarin, im Gegensatz zu seinem Monomethyläther, als polygenetischer Farbstoff auf die gebeizte Faser aufzuziehen. Auch dies deutete darauf hin, daß sich die Phenolgruppen in Orthostellung zueinander befinden;

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 1144 (1894); **35**, 3009 (1902).

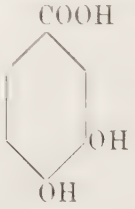
[2]) Vongerichten, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2722 (1901).

[3]) Ann. d. Chem. **222**, 232 (1884); Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 1488 (1882); **22**, 183 (1889).

[4]) Die beigefügte Numerierung der Kohlenstoffatome des Phenanthrens rührt von Knorr her.

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 2439 (1897); **31**, 51, 2924, 3198 (1898); **32**, 1521 (1899); **33**, 352 (1900).

5. die Bildung von Protokatechusäure (3,4-Dioxybenzoesäure)

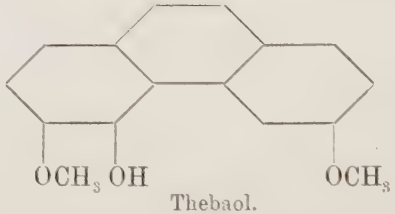


beim Schmelzen von Morphin mit Aetzkali;

6. die Oxydierbarkeit des Methylmorpholchinons und Morpholchinons zu Phtalsäure.

Desgleichen erkannte Martin Freund im stickstofffreien Abbauprodukt des Thebains, $C_{19}H_{21}.NO_3$, im Thebaol, welches aus Thebain durch Spaltung mit Essigsäureanhydrid neben Oxäthylmethylamin hervorgeht [1]), ein Oxydimethoxyphenanthren [2]).

Die Untersuchungen von Vongerichten und Freund fanden später eine glänzende Bestätigung in der Synthese von Methylmorphol und Thebaol durch Robert Pschorr, worüber an anderer Stelle in dieser Monographie Näheres berichtet werden soll.



Thebaol.

2. Der Zusammenhang zwischen Kodein und Thebain (Kodeinon).

Die Verwertung des beim Thebainabbau erhaltenen Resultates für die Beurteilung der Konstitution des Morphins wurde erst möglich, als es Knorr durch die Entdeckung des Kodeinons gelang, den Zusammenhang zwischen beiden Alkaloiden klarzulegen.

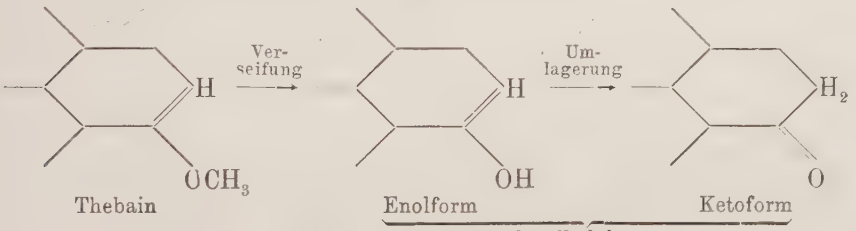
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1357 (1897).

[2]) Ein charakteristischer Unterschied zwischen Thebain einerseits und Morphin und Kodein anderseits ist diese direkte Spaltbarkeit des ersteren Alkaloids durch Essigsäureanhydrid. Morphin bzw. Kodein lassen sich erst zerlegen nach Ueberführung in Methylmorphimethin. Eine Erklärung dieses verschiedenen Verhaltens ist zu finden in dem Umstand, daß im Thebain ein dihydrierter, im Morphin und Kodein dagegen ein tetrahydrierter Benzolkern den Nebenring trägt. Siehe auch S. 235 u. 239 unter den Anmerkungen.

Durch Oxydation des Kodeins mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung oder mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung konnte er die sekundäre Alkoholgruppe des Kodeins in die Ketongruppe überführen[1]). Die Struktur des gebildeten Oxydationsproduktes, $C_{18}H_{19}NO_3$, dem er den Namen Kodeinon beilegte, wurde durch die Bildung eines Oxims, sowie durch die Rückverwandlung in Kodein bei Einwirkung starker Reduktionsmittel, zweifellos festgestellt.

Da sich das Kodeinon vom Thebain in der Zusammensetzung nur durch einen Mindergehalt von CH_2 unterscheidet und ferner mit Salzsäure unter den erforderlichen Bedingungen die gleichen Umwandlungsprodukte (Thebenin und Morphothebain)[2]) liefert wie dieses, betrachtete Knorr das Thebain als den Methyläther der Enolform des Kodeinons, eine Annahme, die durch die zwei Jahre später gelungene Ueberführung des Thebains in Kodeinon[3]) durch Verseifung eines Methoxyls und sofort erfolgende Umlagerung in die Ketoform die vollste Bestätigung fand[4]):



Nachdem also durch diese Resultate die nahen Beziehungen des Thebains zu Morphin und Kodein klargelegt waren, konnte auch über die Haftstellen der Sauerstoffatome in den Morphiumalkaloiden (mit diesem Sammelnamen belegte Knorr die drei verwandten Basen Morphin, Kodein und Thebain) kein Zweifel mehr herrschen[5]). Aus den Ergebnissen der Konstitutionserforschung der wichtigen Abbauprodukte Methylmorphol und Thebaol (siehe oben) ergibt sich mit absoluter Gewißheit, daß das Phenolhydroxyl des Morphins,

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3067 (1903).

[2]) Näheres darüber findet sich bei Thebain.

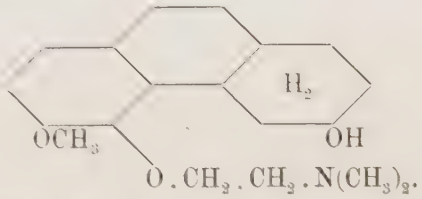
[3]) Knorr, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3171 (1905).

[4]) Die strukturelle Aehnlichkeit von Thebain und Kodeinon zeigt sich auch darin, daß beide ohne weiteres durch Essigsäureanhydrid in der Wärme in Oxyäthylmethylamin und Phenanthrenkörper zerlegt werden. Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3076 (1903).

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3074 (1903).

und somit auch die entsprechenden Methoxyle im Kodein und Thebain, am Kohlenstoffatom 3 des Phenanthrengerüstes haften. Das alkoholische Hydroxyl des Morphins und Kodeins, welches sich im Thebain und seinem Abbauprodukt, dem Thebaol, als zweites Methoxyl vorfindet und das bei der Essigsäureanhydridspaltung des α-Methylmorphimethins als Wasser austritt[1]), sitzt demnach an Stelle 6. Schließlich ist als Haftstelle des indifferenten Sauerstoffes das Kohlenstoffatom 4 zu betrachten.

Da diese Resultate nicht in Einklang zu bringen waren mit der von Knorr vermuteten Angliederung des Nebenringes $-O.CH_2.CH_2.NCH_3-$ an den Phenanthrenkern in Peristellung (siehe S. 236), sprach Knorr sich für die Annahme desselben in Mesostellung aus (an die Kohlenstoffatome 4 und 5), woraus sich folgende Formel für Methylmorphimethin ergab[2]):



Allerdings konnte diese Formel die damals bereits bekannten vier isomeren Methylmorphimethine nicht erklären; wie wir bald sehen werden, zeigte sie sich auch in anderer Hinsicht mit den Ergebnissen des Experimentes in Widerspruch.

Ueberhaupt waren Knorr unterdessen durch die Auffindung einiger weiterer interessanter Reaktionen starke Zweifel an der Richtigkeit seiner Oxazinhypothese gekommen.

Schon bald nach Beginn seiner Untersuchungen über Morphin hatte er, ausgehend von der Auffassung des Methylmorphimethins als ätherartiges Derivat eines Dihydrotrioxyphenanthrens, versucht, die

---

[1]) Anfänglich meinte Knorr, daß bei dieser Reaktion der indifferente Sauerstoff abgespalten werde; mit den neuen Erkenntnissen ließ sich jedoch diese Anschauung nicht mehr vereinigen. In späteren Jahren ergab der Abbau des Chloromethylmorphimethins (aus α-Methylmorphimethin und Phosphorpentachlorid), bei dem Acetylmethylmorphol auftritt, einen erneuten Beweis dafür, daß bei der Essigsäureanhydridspaltung des Methylmorphimethins das alkoholische Hydroxyl abgespalten wird. Wäre dies nicht der Fall, so müßte aus Chloromethylmorphimethin ein chloriertes Phenanthrenderivat entstehen. R. Pschorr, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3130 (1906).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3074 (1903).

Spaltung der Base in Phenanthrenderivat und stickstoffhaltiges Produkt durch Erhitzen mit Chlorwasserstoff zu bewirken[1]). Nach vielen vergeblichen Versuchen mit wäßriger Salzsäure gelang dies endlich durch Ueberleiten von trockenem Chlorwasserstoff bei ca. 180°. Die Reaktion verlief nach folgendem Schema[2]):

$$C_{14}H_9\begin{matrix}OH\\OCH_3\\O\,.\,C_2H_4\,.\,N(CH_3)_2\end{matrix} + 2\,HCl = \underset{\text{Morphol}}{C_{14}H_8(OH)_2} + CH_3Cl + CH_2Cl\,.\,CH_2\,.\,N(CH_3)_2 + H_2O.$$

Als stickstofffreie Reaktionsprodukte resultierten Morphol und Chlormethyl, die beide verhältnismäßig leicht isoliert und nachgewiesen werden konnten. Größere Schwierigkeiten dagegen bot die Erforschung des basischen Spaltstückes. Es gelang nämlich in keiner Weise, das Chloräthyldimethylamin, dessen Bildung Knorr mit Recht vermutete, zu fassen. Statt dessen erhielt man ein Gemenge von Tetramethyläthylendiamin und Aethanoldimethylamin, deren Trennung sich mit Hilfe des in Wasser unlöslichen Pikrates der ersteren Base ausführen ließ[3]). Diese anfangs sehr merkwürdig erscheinende Beobachtung führte Knorr zu einer eingehenden Untersuchung des reinen Chloräthyldimethylamins[4]), welches er darstellte durch längeres Erhitzen von Aethanoldimethylamin (aus Aethylenoxyd und Dimethylamin in verdünnt wäßriger Lösung in der Kälte) mit der vier- bis fünffachen Menge rauchender Salzsäure im Einschlußrohr auf 170 bis 180°.

$$\underset{\text{Aethylenoxyd}}{\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!O} + \underset{\text{Dimethylamin}}{HN(CH_3)_2} = \underset{\text{Aethanoldimethylamin}}{\begin{matrix}CH_2\,.\,CH_2OH\\|\\N(CH_3)_2\end{matrix}}$$

$$\begin{matrix}CH_2\,.\,CH_2OH\\|\\N(CH_3)_2\end{matrix} + HCl = \underset{\text{Chloräthyldimethylamin.}}{\begin{matrix}CH_2\,.\,CH_2Cl\\|\\N(CH_3)_2\end{matrix}} + H_2O$$

Knorr fand nun, daß Chloräthyldimethylamin, sowohl als solches, wie auch in wäßriger Lösung, sich sehr leicht zum Dichlormethylat

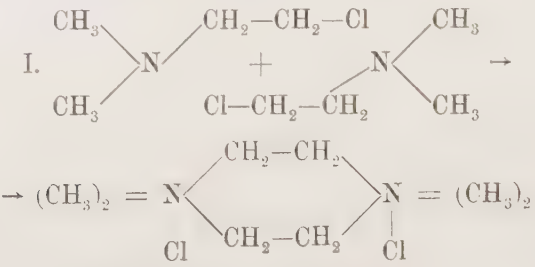
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 1144 (1894).

[2]) Nebenbei entstand auch wieder das isomere β-Methylmorphimethin, welches durch HCl (wie auch durch Essigsäureanhydrid) unter den angegebenen Bedingungen nicht weiter verändert wird.

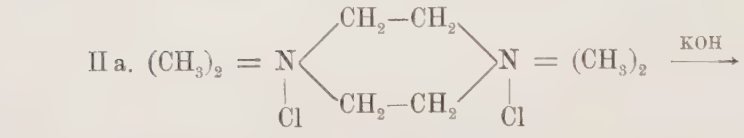
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3494 (1904).

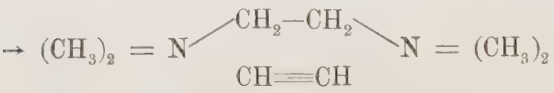
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3507 (1904).

des Dimethylpiperazins polymerisiert (I), und daß dieses quaternäre Salz beim Kochen mit Alkalien in Acetylen, Tetramethyläthylendiamin (IIa) und Aethanoldimethylamin (IIb) zerfällt:

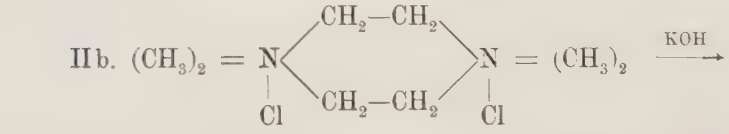


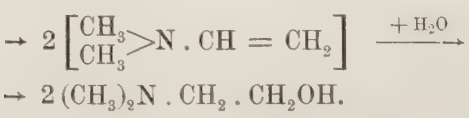
Dimethylpiperazindichlormethylat.





Tetramethyläthylendiamin und Acetylen.





Nach diesen Forschungsergebnissen war also die Salzsäurespaltung des α-Methylmorphimethins im wesentlichen aufgeklärt.

3. Unhaltbarkeit der Oxazinhypothese. (Dimethylaminoäthyläther als Spaltstück — Thebainon.)

Knorr entdeckte dann weiter, daß die Spaltung des Methylmorphimethins sich auch durch Erhitzen mit Natriumäthylat bewerkstelligen läßt[1]). Hierbei ist es gleichgültig, ob α- oder β-Methylmorphimethin angewandt wird. Als Spaltstücke fanden sich Methyl-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3494 (1904).

morpholund Dimethylaminoäthyläther, $(CH_3)_2N.CH_2.CH_2.OC_2H_5$, vor[1]). Aus Kodeinjodmethylat und Natriumäthylat erhielt Knorr natürlich die gleichen Spaltstücke.

Bei weiterer Untersuchung ergab sich, daß auch Kodeinonjodmethylat und Thebainjodmethylat bei Einwirkung von Natriumäthylat, noch glatter aber beim Erhitzen mit Alkohol, in Dimethylaminoäthyläther und Phenanthrenkörper (3-Methoxy-4,6-dioxyphenanthren bzw. Thebaol) zerfallen[2]).

Es zeigte sich also, daß Kodeinon- und Thebainjodmethylat äußerst labile Verbindungen sind, aus denen die dreigliederige Seitenkette $-CH_2.CH_2.N(CH_3)_2-$ mit größter Leichtigkeit abgestoßen wird. Die viel größere Beständigkeit des Kodeinjodmethylates ist dadurch bedingt, daß dieses einen tetrahydrierten Benzolkern enthält, wie früher bereits festgestellt wurde.

Nun konnte aber nach Knorrs Ansicht Dimethylaminoäthyläther weder ein primäres Spaltstück sein, noch aus primär entstandenem Hydramin sich gebildet haben, denn Hydramine lassen sich weder durch Alkohol noch durch Natriumäthylatlösung unter den erwähnten Bedingungen in ihre Aether verwandeln. Es blieb somit nur die Annahme, daß die Seitenkette in Form einer ungesättigten Verbindung, wahrscheinlich als Vinyldimethylamin, $(CH_3)_2N.CH=CH_2$, abgelöst wird, welches sich dann im Entstehungsmoment mit Alkohol zur Aetherbase vereinigt[3]):

$$(CH_3)_2N.CH=CH_2 + C_2H_5OH = (CH_3)_2N.CH_2.CH_2.OC_2H_5$$

Dimethylaminoäthyläther.

Ebenso könnte dann auch die Bildung der Acetylhydramine bei den Essigsäureanhydridspaltungen der Methinbasen durch Anlagerung von Essigsäure an die Vinylbase erklärt werden:

$$(CH_3)_2N.CH=CH_2 + CH_3.COOH = (CH_3)_2N.CH_2.CH_2.O.COCH_3$$

Acetyloxäthyldimethylamin.

Auch die rätselhafte, von Freund beobachtete Entstehung des Tetramethyläthylendiamins aus Thebainjodmethylat[4]) durch Natronlauge erfuhr eine plausible Deutung durch die Anlagerung von

---

[1]) Nebenbei bildete sich in geringen Mengen eine flüchtige Base, die als Dimethylamin identifiziert wurde. Vgl. auch S. 231.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3499 (1904).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3499 (1904).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1357 (1897).

Dimethylamin (welches bei all den genannten Spaltungen neben Dimethylaminoäthyläther in geringer Menge auftritt) an Vinyldimethylamin:

$$(CH_3)_2N \cdot CH = CH_2 + (CH_3)_2NH = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$$

Tetramethyläthylendiamin.

Knorr versuchte auch, das Vinyldimethylamin darzustellen, und unterwarf aus diesem Grund das Chloräthyldimethylamin einer eingehenden Untersuchung, jedoch ohne Erfolg.

Sind die oben geäußerten Hypothesen richtig und sind demnach die bei den Essigsäureanhydridspaltungen des Methylmorphimethins, Thebains und Kodeinons [1]) auftretenden Acetylhydramine als sekundäre Produkte aufzufassen, so ist auch die Annahme einer Hydrolyse bei diesen Spaltungen nicht länger haltbar. Damit fällt die experimentelle Grundlage der Knorrschen „Oxazinhypothese".

Noch dringender aber sprechen gegen die Oxazinhypothese die Resultate, die beim Abbau des Thebainons erhalten wurden [2]).

Robert Pschorr war durch Reduktion des Thebains mit Zinnchlorür in stark salzsaurer Lösung zu einem gut charakterisierten Reaktionsprodukt gelangt von der Zusammensetzung $C_{18}H_{21}NO_3$. Die Untersuchung nach der Zeiselschen Methode ergab die Anwesenheit nur einer Methoxylgruppe im Molekül, im Gegensatz zum Thebain. Ferner war ein Phenolhydroxyl nachweisbar. Durch Jodmethyl ließ sich dieses verestern unter gleichzeitiger Addition von Jodmethyl an den Stickstoff. Das so entstandene quaternäre Ammoniumsalz lieferte mit Alkalien in der Hitze eine neue Methinbase mit der gleichen Anzahl Kohlenstoffatomen. Dadurch erwies sich, daß der Stickstoff tertiär und in einem Ring enthalten war. Die Spaltung der Methinbase durch Essigsäureanhydrid, bei welcher wieder Aethanoldimethylamin, $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, entstand, lieferte den Beweis, daß der Stickstoff im Ausgangsmaterial mit einer Methylgruppe und einer Kette von zwei Kohlenstoffatomen verbunden sein mußte [3]).

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 1113 (1889); **30**, 1357 (1897); **36**, 3074 (1903).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3160, 3172 (1905).

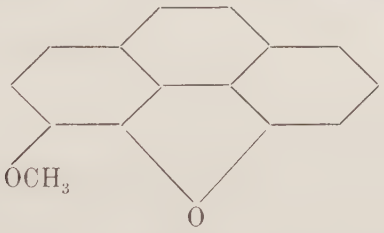
[3]) Beim Erhitzen des Methylthebainonmethins mit Natriumäthylatlösung erhielten Knorr und Pschorr als basisches Spaltstück Aethyldimethylamin neben zwei nicht näher untersuchten Phenanthrenkörpern. Diese Spaltung erinnert an die von Skraup und Wiegmann [Wiener Monatsh. f. Chem. **10**, 105 (1889)] gemachte Beobachtung, daß sich aus Morphin beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge im Einschlußrohr Aethylmethylamin abspaltet.

Die Formel $C_{18}H_{21}NO_3$ ließ sich daher zunächst auflösen in:

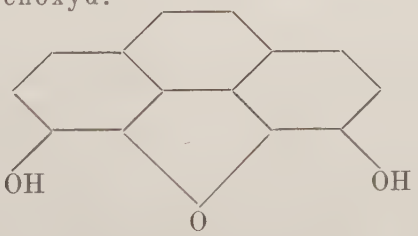
$$(C_{14}H_{10}O)(OCH_3)(OH)(-CH_2 . CH_2 . NCH_3-).$$

Die Funktion des dritten Sauerstoffatomes ergab sich aus den Ketoneigenschaften der Substanz. Pschorr belegte die Verbindung $C_{18}H_{21}NO_3$ mit dem Namen Thebainon[1]).

Die auffallende Tatsache nun, daß, obgleich von den drei Sauerstoffatomen des Thebainons keines sich in ätherartiger Bindung vorfindet, doch bei der Essigsäureanhydridspaltung der entsprechenden Methinbase Aethanoldimethylamin auftritt, zeigt deutlich, daß der indifferente Sauerstoff im Morphin nicht direkt bei der Loslösung der Seitenkette beteiligt ist, und die Vermutung liegt also sehr nahe, daß dieses dritte Sauerstoffatom in den Morphiumalkaloiden bereits genau so gebunden ist wie im Methylmorphenol, das (wie bereits oben erwähnt wurde) Vongerichten als Spaltstück des β-Methylmorphimethins auffand und dessen Konstitution er folgendermaßen festlegte:



Demnach leiten sich die Morphiumalkaloide ab vom 3,6-Dioxy-4,5-phenanthrylenoxyd:

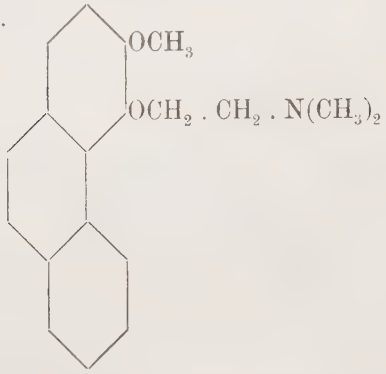


Fernerhin sei hier noch angeführt, daß Knorr aus den Natriumsalzen von Methylmorphol und Thebaol durch Einwirkung von Chlor-

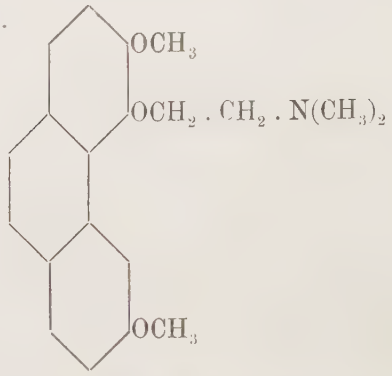
[1]) An dieser Stelle sei gleich bemerkt, daß Knorr das Thebainon auch erhalten konnte durch Reduktion von Kodeinon unter den gleichen Versuchsbedingungen, wie bei obiger Darstellung [Ber. **38**, 3171 (1905)]. Demnach sind Thebainon und Kodein isomer, und ersteres ist als ein Dihydrokodeinon aufzufassen. Siehe ferner auch bei Thebain S. 282.

äthyldimethylamin ohne Schwierigkeit synthetische Basen erhalten konnte (I und II)[1]),

I.

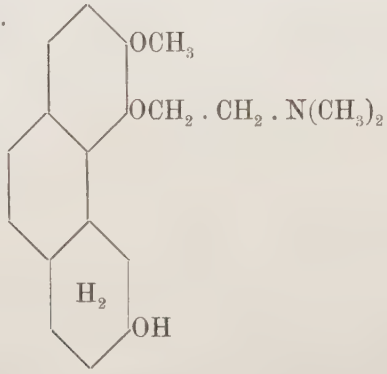


II.



die in ihrem Aufbau ganz der auf S. 240 erwähnten Methylmorphimethinformel (III)

III.



entsprachen. Der Theorie nach müßte ein Dihydrophenanthrenderivat von der Formel III leicht durch Wasserabspaltung in I übergehen können, was aber nicht der Fall war. Weiter fand Knorr, daß die Spaltungen mit Essigsäureanhydrid und Salzsäure bei I und II analog, aber schwerer verlaufen als beim α-Methylmorphimethin. Durch Natriumäthylat dagegen werden die synthetischen Basen bei 150° nicht angegriffen, im Gegensatz zum Methylmorphimethin. Dieser charakteristische Unterschied ist der dritte wichtige Beweis dafür, daß die Bindung der Kette $-CH_2 . CH_2 . N(CH_3)_2$ im Methylmorphimethin nicht die gleiche sein kann wie bei obigen Verbindungen I und II, also nicht durch Sauerstoff vermittelt wird.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3143 (1905).

4. Haftstelle des Stickstoffs (Oxykodein).

Nachdem somit die Funktion der drei Sauerstoffatome im Morphin in einwandfreier Weise aufgeklärt war, galt die weitere Forschung vor allem der wichtigen Frage nach der Stellung der Gruppe $-NCH_3 . CH_2 . CH_2-$, die bei den verschiedenen Spaltungen des Methylmorphimethins und der Kodeinon- und Thebainjodmethylate als Oxäthyldimethylamin bzw. als Dimethylaminoäthyläther das Molekül verläßt [1]).

Die Haftstelle des Stickstoffs am Phenanthrenkern wurde erkannt durch die Bearbeitung des Oxykodeins, $C_{18}H_{21}NO_4$. Diese Base hatten Fritz Ach und Ludwig Knorr [2]) gleichzeitig mit der Entdeckung des Kodeinons aufgefunden bei der Oxydation des Kodeins mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung bei 5 bis 10°.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert die Verbindung ein Diacetylderivat, was auf das Vorhandensein zweier Hydroxylgruppen hinweist. Knorr und Schneider [3]) erhielten beim Kochen des Oxy-

[1]) Die Annahme des Nebenringes als

$$\begin{matrix} N . CH_3 & - & CH . CH_3 , \\ | & & | \end{matrix}$$

die Knorr und Pschorr, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3176 (1905), zur Diskussion stellten, erscheint ziemlich unwahrscheinlich, besonders im Hinblick auf die später zu besprechende Konstitution des Apomorphins (siehe S. 251). Immerhin möchte ich bei dieser Gelegenheit darauf hinweisen, daß ein scharfer Beweis, der diese Möglichkeit ausschlösse, bisher noch nicht erbracht wurde. Demnach wäre im Morphin der Stickstoff eventuell als Glied eines Pyrrolidinringes enthalten.

Die erwähnten Spaltungen des Methylmorphimethins und der Kodeinon- und Thebainjodmethylate lassen sich bei der Annahme eines primär entstehenden Vinylderivates auch aus dieser Struktur ungezwungen erklären. Ebenso könnte man sich recht gut denken, daß bei der Bildung von Apomorphin, Thebenin und Morphothebain der Ring

$$\begin{matrix} -N . CH_3 \\ | \\ -CH . CH_3 \end{matrix}$$

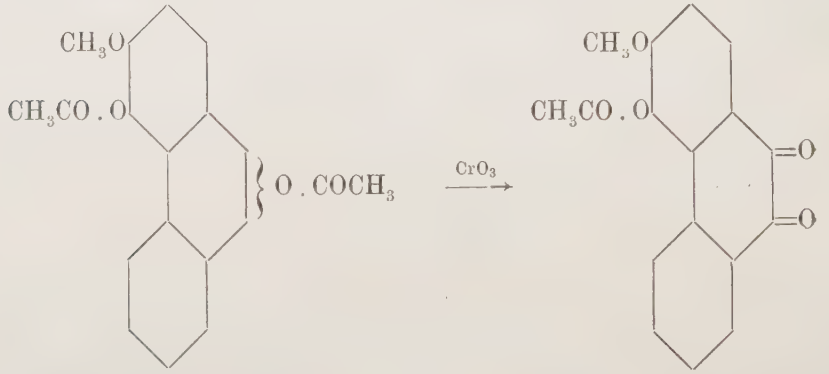
als $-N . CH_3 . CH : CH_2$ abgelöst und daraufhin als $-N . CH_3 . CH_2 . CH_2-$ wieder angelagert wird, da ja doch bei diesen Reaktionen in einigen (vielleicht auch in allen) Fällen an Wanderungen des Nebenringes gedacht werden muß, wie an späterer Stelle näher erörtert wird. Auch das Auftreten von Aethylmethylamin beim Erhitzen von Morphin mit alkoholischem Kali im Einschlußrohr [Skraup und Wiegmann, Wiener Monatsh. f. Chem. **10**, 105 (1889)] beweist nichts gegen diese Konstitutionsmöglichkeit der Morphiumalkaloide.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3067 (1903).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1414 (1906).

kodeinjodmethylates mit Natronlauge ein Oxymethylmorphimethin, welches beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Oxäthyldimethylamin und Methyldiacetyltrioxyphenanthren zerfiel. Das Trioxyphenanthren, das diesem Derivate zugrunde lag, stand zum Morphol (3,4-Dioxyphenanthren) noch in der gleichen Beziehung wie das Oxykodein zum Kodein, enthielt also offenbar noch das Hydroxyl, das bei der Oxydation des Kodeins in das Molekül eingetreten war.

Durch Oxydation des Methyldiacetyltrioxyphenanthrens gelangten Knorr und Hörlein[1]) zu dem lange bekannten Methylacetylmorpholchinon. Das zu ermittelnde neue Hydroxyl verschwand dabei, konnte somit nur an einem der Brückenkohlenstoffatome des Phenanthrens haften, also in 9 oder 10.

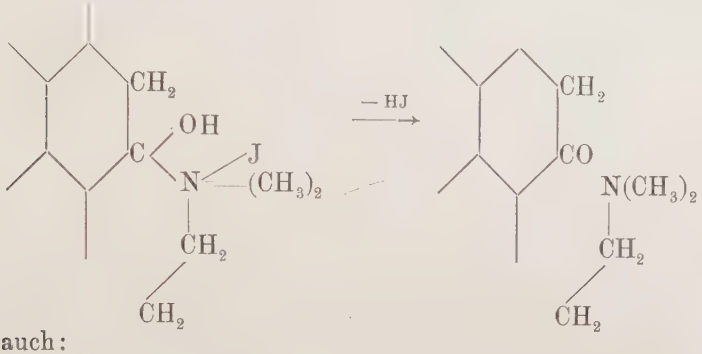


Methyldiacetyltrioxyphenanthren aus Oxykodein — Methylacetylmorpholchinon

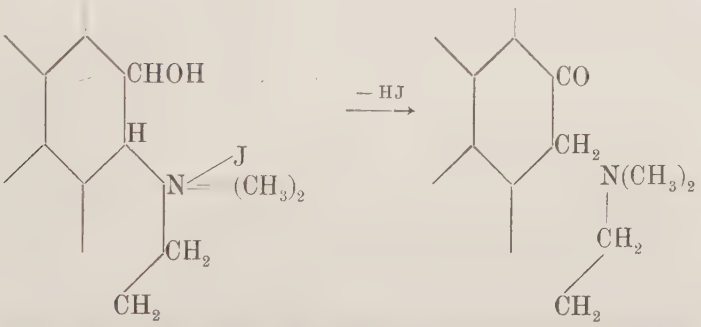
Da nun dieses an der Brücke befindliche Hydroxyl im Oxykodein alkoholische Eigenschaften besitzt, muß die Phenanthrenbrücke in den Morphiumalkaloiden hydriert sein. Merkwürdigerweise aber ist dieses Hydroxyl in der Methinbase nicht mehr vorhanden, da letztere kein Diacetyl-, sondern nur ein Monoacetylderivat zu liefern vermag. Dagegen zeigt die als Oxymethylmorphimethin angesprochene Verbindung unzweifelhafte Ketoneigenschaften[2]). Bei ihrer Bildung aus Oxykodeinjodmethylat muß also ein ähnlicher Vorgang angenommen werden, wie ihn beispielsweise die bekannte Toxinspaltung der Chinaalkaloide oder der Uebergang des Narkotins in Narcein (siehe dort) darstellen, und man bezeichnet daher die Base richtiger als Ketodihydromethyl-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3252 (1906).
[2]) Pschorr und Einbeck, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1980 (1907).

morphimethin. Diese Umwandlung beim Abbau des Oxykodeins läßt sich in ungezwungener Weise nur erklären durch die Annahme, daß der Stickstoff sich dabei von der Phenanthrenbrücke ablöst, also etwa nach folgendem Schema:



oder auch:



Erst nach der Spaltung des Ketodihydromethylmorphimethins durch Essigsäureanhydrid erscheint das neueingetretene Sauerstoffatom wieder als acetyliertes Phenolhydroxyl an der Brücke des Phenanthrenkörpers.

Nach diesen Resultaten darf es mit Recht als experimentell erwiesen betrachtet werden, daß in den Morphiumalkaloiden der Stickstoff der Seitenkette an der Phenanthrenbrücke, in 9 oder 10, haftet[1]).

5. Abbau des Apomorphins. Die Pyridinformel des Morphins.

Ungefähr gleichzeitig mit den obigen Knorrschen Untersuchungen gelang es Robert Pschorr, den Abbau des Apomorphins vollständig durchzuführen und dadurch weiteres Licht auf die komplizierte Konstitution des Morphins zu werfen.

[1]) Knorr, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2042 (1907).

Das Apomorphin, $C_{17}H_{17}NO_2$, wurde zuerst erhalten von Mathiessen und Wright[1]) beim Erhitzen von reinem Morphin mit 35%iger Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 140 bis 150°. Dabei findet Wasserabspaltung statt. Gleichzeitig konnten sie die Bildung des Apomorphins neben Chlormethyl aus Kodein unter den gleichen Bedingungen beobachten:

$$\underset{\text{Morphin}}{C_{17}H_{19}NO_3} = \underset{\text{Apomorphin}}{C_{17}H_{17}NO_2} + H_2O$$

$$\underset{\text{Kodein}}{C_{18}H_{21}NO_3} + HCl = \underset{\text{Apomorphin}}{C_{17}H_{17}NO_2} + CH_3Cl + H_2O$$

Kurz darauf fand E. L. Mayer[2]) die Entstehung des Apomorphins beim Erhitzen von Morphinchlorhydrat mit Chlorzinklösung auf 120 bis 130°. Doch beschäftigten sich die Entdecker nicht weiter mit der strukturellen Aufklärung des Apomorphins. Erst R. Pschorr[3]) wandte sich dieser Frage in eingehender Weise zu.

Er stellte vor allem durch die Benzoylierung fest, daß im Apomorphin zwei Hydroxylgruppen enthalten sind. Sodann konnte er durch Einwirkung von Diazomethan den Dimethyläther der Base gewinnen, der beim Hofmannschen Abbau über das Jodmethylat eine tertiäre Base, Dimethylapomorphimethin, lieferte. Hieraus ergab sich, daß der Stickstoff auch noch im Apomorphin tertiärer Natur ist und sich in cyclischer Bindung vorfindet. Der weitere Abbau über das Jodmethylat der neuen Base führte zu Trimethylamin und einem stickstofffreien Phenanthrenderivat mit ungesättigter Seitenkette, aus dem durch Oxydation eine Dimethoxyphenanthrenkarbonsäure hervorging. Die Bildung von Trimethylamin zeigte, daß der Stickstoff im Apomorphin bereits eine Methylgruppe trägt, und die Entstehung der Dimethoxyphenanthrenkarbonsäure bewies, daß die beiden Hydroxyle des Apomorphins am Phenanthrenkern haften. Diese Resultate führten zur Formel

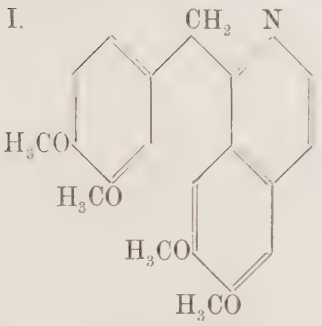
$$[C_{14}H_8(OH)_2] : [CH_2 . CH_2 . NCH_3].$$

Die Analogie mit den Ringsystemen anderer Opiumalkaloide, besonders des Papaverins (I), dessen Konstitution damals schon lange aufgeklärt war[4]), berechtigten zur Vermutung, daß im Apomorphin ein der Formel II entsprechendes Isochinolinderivat vorliege.

---

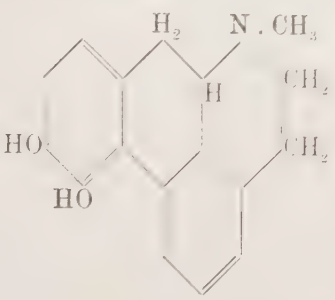
[1]) Ann. d. Chem., Suppl. **7**, 172 (1870).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **4**, 121 (1871).
[3]) Pschorr, Jaeckel und Fecht, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 4377 (1902).
[4]) Goldschmiedt, Wiener Monatsh. f. Chem. **9**, 778 (1888).

I.



Papaverin

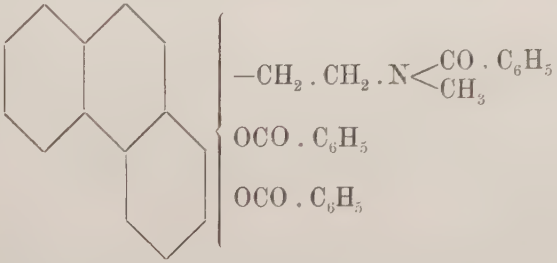
II.



Apomorphin

Weitere Forschungen brachten bald den vollen Beweis für die Richtigkeit dieser Hypothese.

In erster Linie ergab die Zinkstaubdestillation des Dimethylapomorphimethins, sowie des erwähnten Vinyldimethoxyphenanthrens das äußerst merkwürdige Auftreten zweier verschiedener Aethylphenanthrene, die nicht mit Bestimmtheit aufgeklärt wurden, von denen aber jedenfalls keines identisch war mit dem ebenfalls von Pschorr dargestellten 9-Aethylphenanthren[1]). Da letzteres aus dem Phenanthryl-9-methylkarbinol, $C_{14}H_9 . CH(OH) . CH_3$, mit Zinkstaub in recht glatter Weise entsteht, durfte wohl angenommen werden, daß in den Abbauprodukten des Apomorphins die Seitenkette nicht an der Brücke angelagert ist, da sonst auch hier das 9-Aethylphenanthren sich hätte bilden müssen. Bestätigt wurde diese Ansicht durch die Untersuchung des Tribenzoylapomorphins, welches bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf Apomorphin in der Siedehitze unter Sprengung des Stickstoffringes entsteht[2]) und in welchem die dritte Benzoylgruppe am Stickstoff haftet[3]):



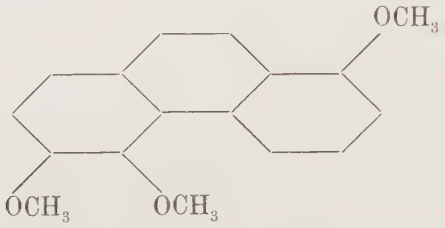
[1]) Pschorr, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3124, 3128 (1906).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 4377 (1902).

[3]) Wie daraus zu entnehmen ist, daß der Stickstoff in dieser Verbindung keine basischen Eigenschaften mehr besitzt, auch nicht mit Jodmethyl reagiert.

Bei Oxydation mit Chromsäure bildete die Verbindung das entsprechende Phenanthrenchinonderivat, in dem noch sämtliche drei Benzoylgruppen enthalten waren.

Weiter konnte Pschorr die beim Apomorphinabbau erhaltene Dimethoxyphenanthrenkarbonsäure nach der Methode von Curtius[1]) in das Dimethoxyphenanthrylamin überführen und dieses über die Diazoverbindung in das entsprechende Phenanthrolderivat[2]). Nach der Methylierung erwies sich das erhaltene Trimethoxyphenanthren als vollkommen identisch mit dem von Pschorr auf synthetischem Wege dargestellten 3,4,8-Trimethoxyphenanthren[3]):



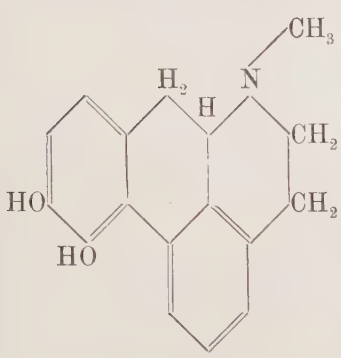
Die beiden benachbarten Methoxyle in obigem Abbauprodukt müssen aus den beiden Hydroxylen des Apomorphins entstanden sein. Diese Orthostellung der Hydroxyle im Apomorphin ging auch schon früher hervor aus der Beobachtung, daß das vorerwähnte Tribenzoylapomorphinchinon die gleichen, sehr charakteristischen Farbreaktionen gibt wie das Diacetylmorpholchinon, welche Vongerichten[4]) auf die Orthoständigkeit der acylierten Hydroxyle zurückzuführen vermochte.

Da der Stickstoff der Seitenkette im Morphin an der Phenanthrenbrücke sich befindet[5]), wird das Gleiche sicher ebenso im Apomorphin der Fall sein. Auch für die beiden hydrierenden Wasserstoffatome im Phenanthrenkern des Apomorphins ist die Stellung in 9 und 10 gegeben, sowohl aus dem Verlauf der Hofmannschen Spaltung, als auch durch die analogen Verhältnisse im Morphin. Damit war also endgültig die Konstitution des Apomorphins bewiesen.

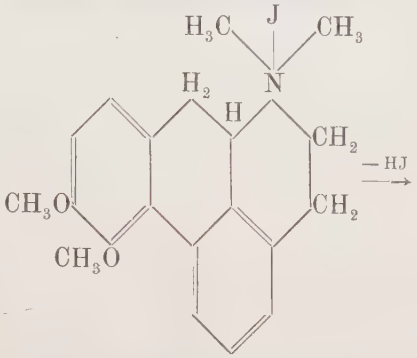
Nachfolgend findet sich der vollständige Abbau des Apomorphins wiedergegeben:

---

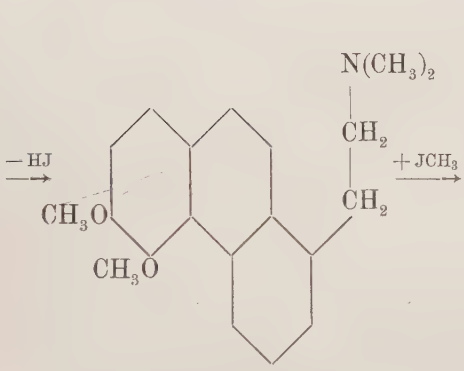
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 779 (1894); **29**, 1166 (1896).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1984 (1907).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2001 (1907).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1523 (1899).
[5]) Wie ja der Oxykodeinabbau bewies.



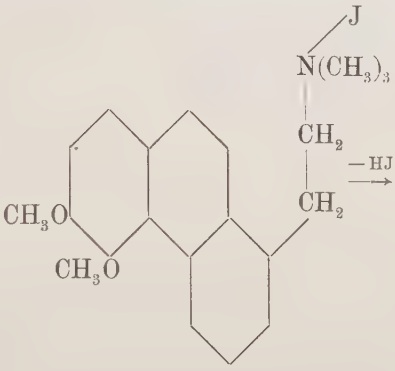
Apomorphin



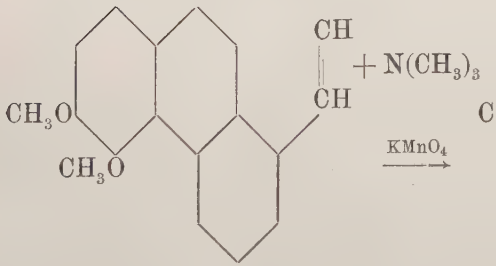
Dimethylapomorphinjodmethylat



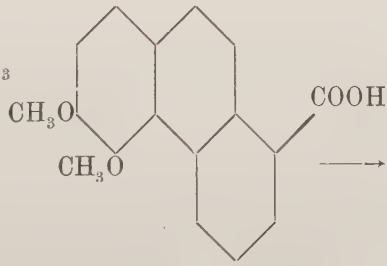
Dimethylapomorphimethin



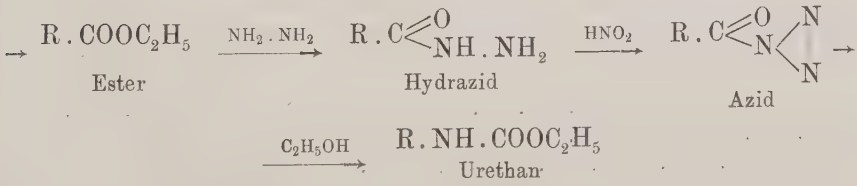
Dimethylapomorphimethinjodmethylat



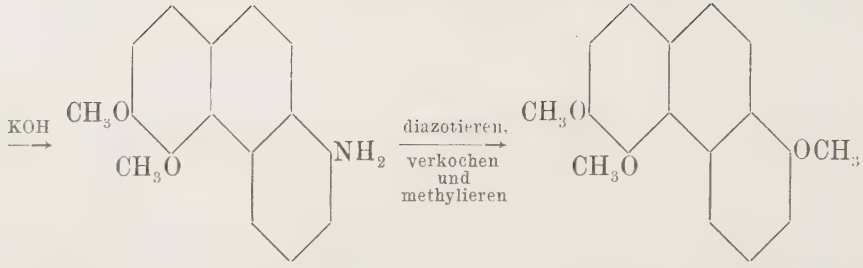
3,4-Dimethoxy-8-vinylphenanthren



3,4-Dimethoxy-8-phenanthrencarbonsäure



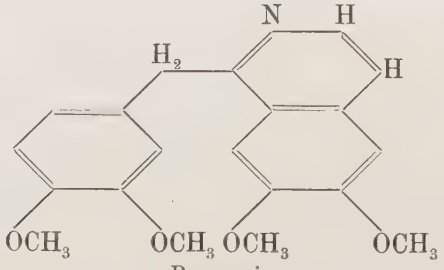
Ester — Hydrazid — Azid — Urethan



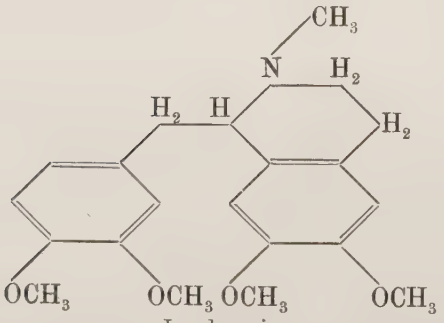
3,4-Dimethoxy-8-phenanthrylamin

3,4,8-Trimethoxyphenanthren (identisch mit dem synthetischen Produkt).

Auf Grund all dieser beim Oxykodein- und Apomorphinabbau gewonnenen Resultate, sowie ferner in Analogie mit den Opiumalkaloiden Papaverin und Laudanosin, denen folgende Konstitution zukommt [1]),



Papaverin



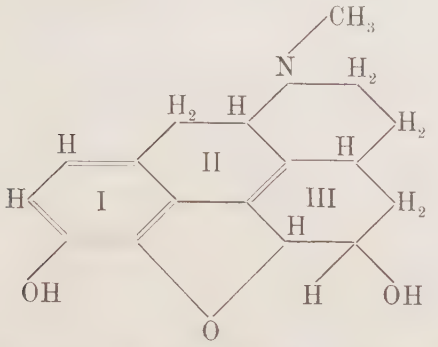
Laudanosin

schloß sich nun auch Knorr der bereits früher von Pschorr vorgeschlagenen „Pyridinformel" für Morphin an [2]):

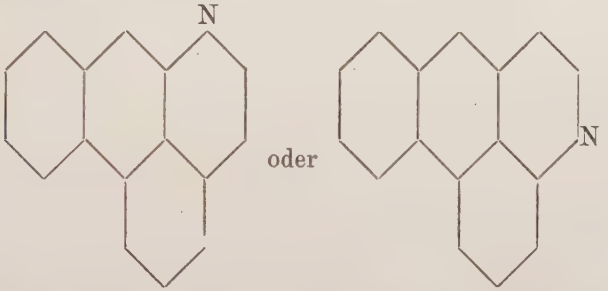
---

[1]) Goldschmiedt, loc. cit. Pictet und Athanasescu, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2346 (1900).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2042 (1907).



Diesem Formelbild nach wären die Morphiumalkaloide als Chinolin- oder Isochinolinderivate aufzufassen, eine Anschauung, die bereits Vongerichten zu einer Zeit vertreten hatte, wo Knorr noch glaubte, an der Richtigkeit der „Oxazinhypothese" festhalten zu müssen. Vongerichten hatte nämlich bei der Zinkstaubdestillation des Morphins verschiedene basische Produkte erhalten, von welchen eines seiner Ansicht nach einer der folgenden Konstitutionen entsprechen dürfte[1]):

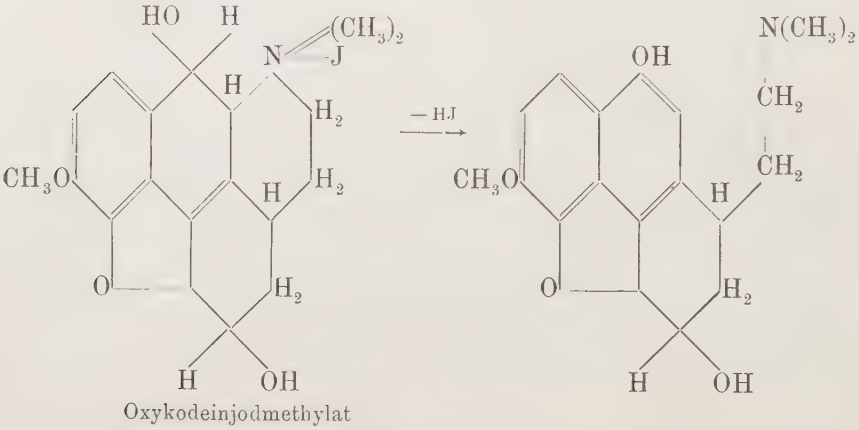


Natürlich stand diesem Resultat gegenüber, daß einer bei so hoher Temperatur verlaufenden Reaktion wie der Zinkstaubdestillation nur ein sehr bedingter Wert für die Konstitutionsbeurteilung eines so äußerst komplizierten und feingebauten Produktes wie das Morphin zugesprochen werden darf.

Pschorr war sehr bald nach Beginn seiner Untersuchungen über den Abbau des Apomorphins mit obiger „Pyridinformel" hervorgetreten, hatte damit aber keinen Anklang gefunden, solange die „Oxazinformel" noch herrschte. Erst jetzt, nach endgültiger Erforschung des Apomorphins, war ihr eine feste experimentelle Stütze geschaffen.

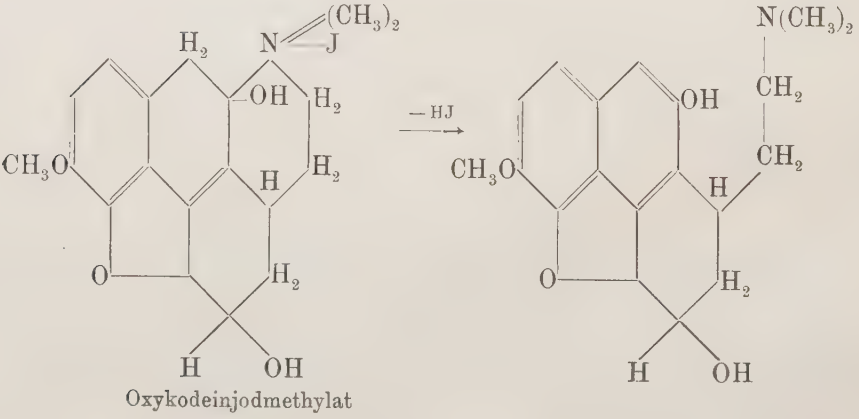
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1164 (1901).

Doch hielt Ludwig Knorr es für angebracht, die Pschorrsche Formel etwas abzuändern bezüglich der Lage der Doppelbindung im Benzolkern III [1]). Die Pschorrsche Formulierung läßt nicht erkennen, weshalb das Oxymethylmorphimethin Ketoncharakter besitzt. Vielmehr würde man nach ihr für dieses Abbauprodukt das Verhalten eines α- oder β-Naphtholderivates erwarten dürfen.



Oxykodeinjodmethylat

oder:



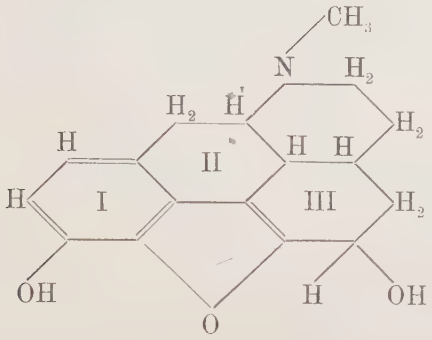
Oxykodeinjodmethylat

Die Alkaliunlöslichkeit und die Unfähigkeit der Verbindung, zwei Acetylgruppen aufzunehmen, widersprechen aber obigen Annahmen.

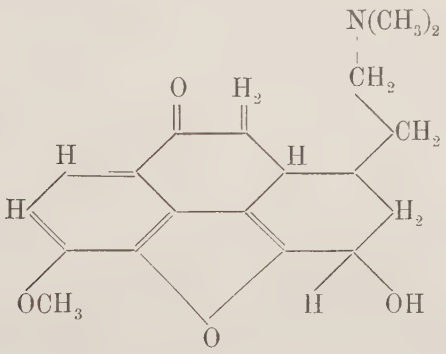
Deshalb schlug Knorr nun folgende neue „Pyridinformel“ für Morphin vor, die an Stelle des Naphthalinkernes der Pschorrschen Formulierung eine Kombination von Benzol-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2042 (1907).

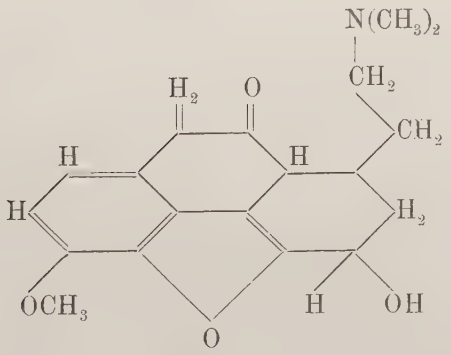
und Furanring enthält (Kumaronring), und die dem Oxykodeinabbau besser gerecht wird:



Das Ketohydromethylmorphimethin wäre demnach:



oder



Hiermit schien nun die Frage nach der Konstitution der Morphiumalkaloide und ihrer Abbauprodukte, mit der sich während mehr als zwei Dezennien die verschiedensten Forscher fast unausgesetzt beschäftigt hatten, und deren Beantwortung man in dieser Zeit mehrere

Male in den mannigfachsten Richtungen nahe zu sein glaubte, endlich eine befriedigende Lösung gefunden zu haben.

Jedoch gelangten schon nach kurzer Zeit Knorr und sein Mitarbeiter Hörlein durch die Untersuchung der Isomeren des Kodeins zu Resultaten, die mit der „Pyridinformel" nicht in Einklang zu bringen sind.

6. Die isomeren Kodeine — Pseudokodeinon. Die Brückenformel der Morphiumalkaloide.

Sowohl Morphin als auch Kodein kennt man in vier isomeren Formen, und zwar sind immer je zwei Isomere als Stereoisomere zu betrachten, während sich die beiden so entstehenden Paare von Isomeren durch verschiedene Struktur voneinander unterscheiden.

Die Umwandlung des Kodeins in seine Isomeren kann auf verschiedene Arten erfolgen. Beispielsweise durch Ersatz der alkoholischen Hydroxylgruppe durch Halogen und Hydrolyse des so erhaltenen Chlorokodids und Bromokodids[1]), oder auch mitunter direkt bei Einwirkung verdünnter Mineralsäuren[2]). Das gewöhnliche α-Chlorokodid liefert beim Verseifen hauptsächlich Pseudokodein[3]); aus β-Chlorokodid[4]), dem räumlichen Isomeren der α-Verbindung, gewinnt man dagegen durch Hydrolyse im wesentlichen ein Gemenge von Isokodein und Allopseudokodein[5]). Auch durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure läßt sich Kodein in Pseudokodein überführen.

Nachstehende Tabelle gibt eine kurze Uebersicht über die Beziehungen der isomeren Morphine und Kodeine zueinander, sowie zu ihren Oxydations- und Abbauprodukten. Weitere Angaben finden sich an späteren Stellen dieses Abschnittes.

---

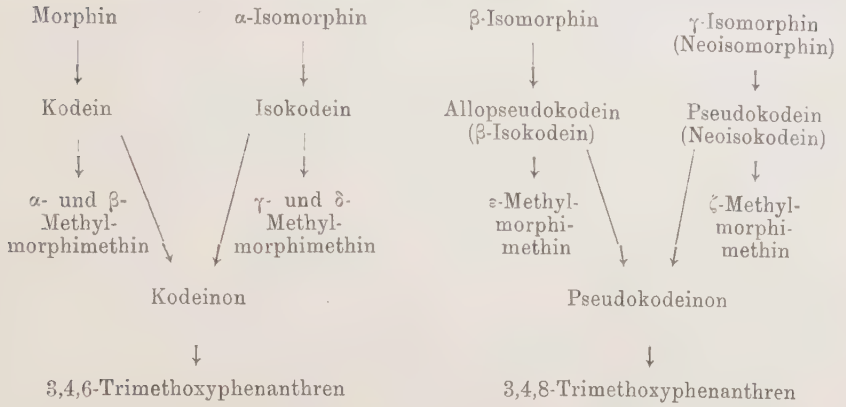
[1]) Journ. chem. soc. **79**, 576 (1901); Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 4409 (1906); **40**, 3844 (1907).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2032 (1907).

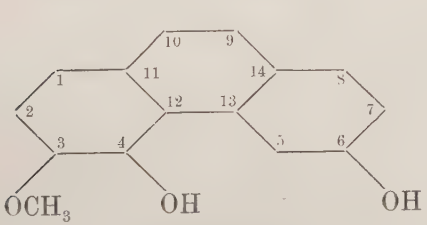
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4883 (1907).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4281, 4883 (1907).

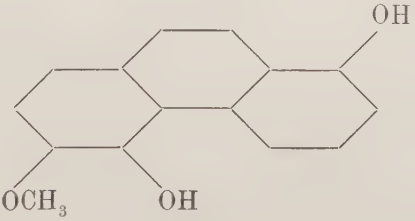
[5]) Später fanden Knorr und Hörlein, daß sowohl bei der Hydrolyse des α- als des β-Chlorokodids die drei isomeren Kodeine nebeneinander entstehen, ebenso wie aus α-Chloromorphid die drei isomeren Morphine sich bilden. Merkwürdigerweise ließ sich unter den Produkten der Verseifung niemals Morphin oder Kodein nachweisen. Die alte diesbezügliche Angabe von Göhlich, der aus Chlorokodid und Wasser Kodein erhalten haben will [Arch. d. Pharm. **231**, 262 (1893)], konnte Knorr nicht bestätigen [Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 969 (1908)].



Wie hieraus ersichtlich ist, ergab die Untersuchung der Kodeine, daß Kodein und Isokodein nur durch die räumlichen Anordnungen am asymmetrischen Kohlenstoffatom 6 verschieden sind, da die Oxydation mit Chromsäure in beiden Fällen zum gleichen Kodeinon führt[1]). Ebenso sind Pseudokodein und Allopseudokodein in struktureller Hinsicht gleichartig, denn beide geben durch Oxydation ebenfalls ein gleiches Keton, das sog. Pseudokodeinon[2]). Der Abbau des Pseudokodeinons[3]) in der bekannten Weise durch Erhitzen des Jodmethylates mit Alkohol lieferte Dimethylaminoäthyläther und 3-Methoxy-4,8-dioxyphenanthren, anstatt, wie beim Kodeinon[4]), 3-Methoxy-4,6-dioxyphenanthren:



aus Kodeinon



aus Pseudokodeinon.

Daraus folgt, daß im Pseudokodeinon der Ketonsauerstoff in Stelle 8 des Phenanthrens haftet, folglich hier auch die Hydroxylgruppe des Pseudokodeins und Allopseudokodeins sich befindet. Bei der Ueberführung des Kodeins in Pseudo- und Allopseudo-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4889 (1907).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3844 (1907).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2032 (1907).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3501 (1904).

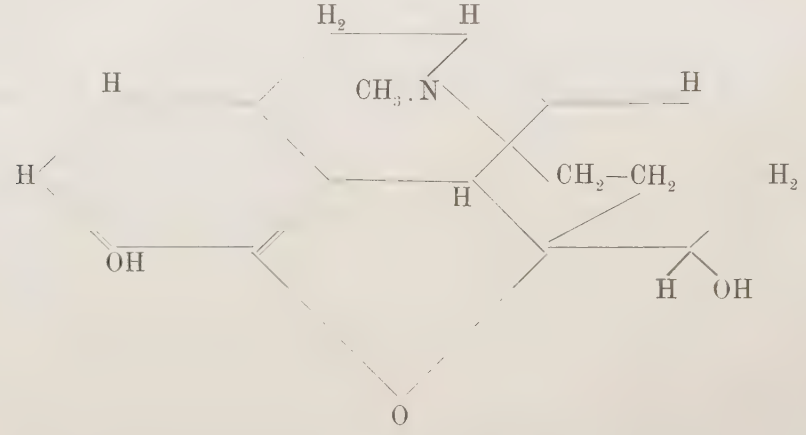
kodein geht also eine Wanderung der Alkoholgruppe vor sich.

Da Knorr und Hörlein weiter zeigten, daß sämtliche isomere Formen des Kodeins, $C_{18}H_{21}NO_3$, durch Reduktion der entsprechenden Chlorokodide mit Zinkstaub und Alkohol in das gleiche Desoxykodein[1]) übergehen, z. B.:

$$\text{Kodein} \rightarrow \frac{\text{Chloro-}}{\text{kodid}} \rightarrow \text{Desoxykodein} \leftarrow \frac{\text{Pseudo-}}{\text{chlorokodid}} \leftarrow \text{Pseudokodein},$$

ihnen somit auch das gleiche Kohlenstoff-Stickstoffskelett zugrunde liegen muß, kann das Kohlenstoffatom 8 nicht mehr als Haftstelle für den Seitenring in Betracht kommen.

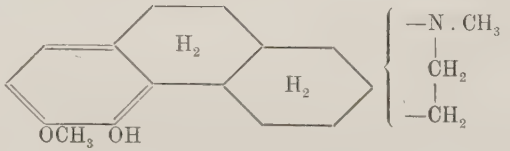
Das Endergebnis dieser Arbeiten war die Aufstellung einer neuen Konstitutionsformel für Morphin[2]):



Knorr und Hörlein stützen diese Ansicht auf die nachstehenden Tatsachen und Ueberlegungen:

Auf Grund der oben ausführlich besprochenen Untersuchung des Pseudokodeins, Allopseudokodeins und Pseudokodeinons kann Stelle 8

[1]) Da das Desoxykodein, $C_{18}H_{21}NO_2$, phenolische Eigenschaften aufweist, muß bei seiner Entstehung die Aufspaltung der Sauerstoffbrücke angenommen werden. Demnach käme ihm folgende Struktur zu [Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 376, 2032, 3352, 3860 (1907)]



[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3341 u. ff. (1907).

am Phenanthrenkern nicht in Frage kommen als Haftstelle für den Seitenring. Desgleichen auch Kohlenstoffatom 6 nicht, da sich hier im Kodein und Isokodein eine sekundäre Alkoholgruppe befindet.

Stelle 7 trägt sowohl im Kodeinon als im Pseudokodeinon eine reaktionsfähige Methylengruppe, was durch die bekannten Claisenschen Methoden (Bildung von Benzalverbindungen, Isonitrosokörpern, Reaktion mit Diazoniumsalzlösungen) leicht nachgewiesen werden konnte[1]). Mithin fällt auch das Kohlenstoffatom 7 weg als Haftstelle für den Nebenring.

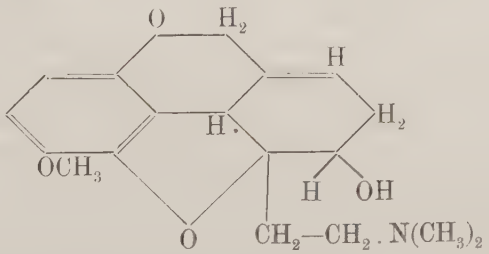
Die Stellen 13 und 14 können ebenfalls nicht in Frage kommen, da auch im völlig aromatischen Thebenin[2]) die Seitenkette $-CH_2.CH_2.NH.CH_3$ noch am Benzolkern III haftet.

Nun lassen aber die bekannten Spaltungsreaktionen der Methylmorphimethine keinen Zweifel darüber, daß die Seitenkette in diesen Basen dem hydrierten Teil des Moleküls, also dem tetrahydrierten Kern III angehört.

Folglich bleibt also für die gesuchte Haftstelle in den Methylmorphimethinen nur die Stelle 5 übrig, was weiterhin zu obiger „Brückenformel" für Morphin führt. In dieser Formel ist nach Ansicht der genannten beiden Forscher nur noch die Stellung des Stickstoffs in 9 oder 10 und die Lage der Doppelbindung im Kern III unsicher.

Die Ergebnisse des Apomorphinabbaus sprechen sehr für die Annahme des Stickstoffs in 9. Bei der Apomorphinbildung fände, dieser Anschauung entsprechend, eine Wanderung des Kohlenstoffs des Seitenringes von 5 nach 8 statt unter dem Einfluß von starken Mineralsäuren in der Wärme.

Zur Annahme der Doppelbindung in $\Delta 8.14$ veranlaßte der Ketoncharakter der Methinbase aus Oxykodein, der seine Erklärung nur in der Hydrierungsstufe von Kern II finden kann:

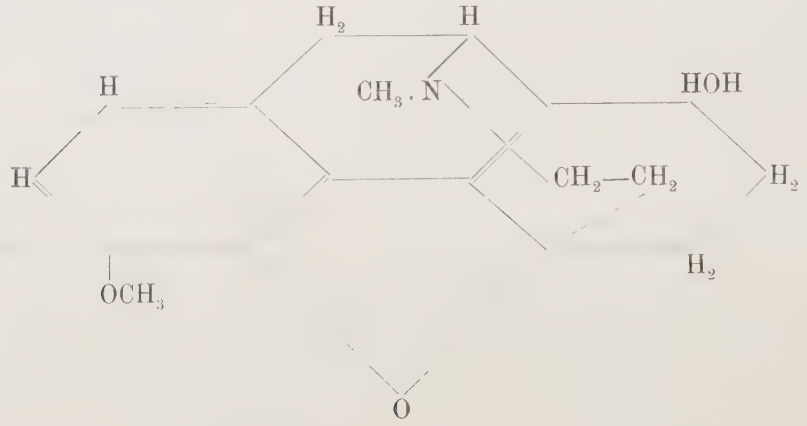


Ketodihydromethylmorphimethin.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3353 (1907).

[2]) Umwandlungsprodukt des Thebains; siehe dort.

Auf der Verschiebung Δ 8 . 14 nach Δ 14 . 13 beruht nach Knorrs Ansicht wahrscheinlich die Umwandlung von α- in β- und von γ- in δ-Methylmorphimethin[1]) (siehe Tabelle S. 259). Da sich ε- und ζ-Methylmorphimethin[2]) aus Pseudokodein und Allopseudokodein nicht in gleicher Weise isomerisieren lassen, muß in diesen Verbindungen die Doppelbindung bereits in Δ 13 . 14 angenommen werden. Mit dem Charakter von Pseudo- und Allopseudokodein als sekundäre Alkohole steht diese Annahme in bestem Einklang:



Pseudokodein und Allopseudokodein.

Wegen der gleichzeitigen Bindung von Kohlenstoff und Sauerstoff am Kohlenstoffatom 5 des Phenanthrenkernes müssen die Morphiumalkaloide offenbar Chinoleigenschaften zeigen. Daraus erklärt sich auch die für Chinole charakteristische leichte Ablösbarkeit der Kohlenstoffkette bei der Morphol- und Morphenolspaltung.

Zum Schlusse sei noch gesagt, daß Knorr und Hörlein ausdrücklich darauf aufmerksam machen, daß man sich durch Konstruktion der neuen Morphinformel mit Atommodellen leicht überzeugen kann, daß der heterocyclische Seitenring infolge der Hydrierung der Kerne II und III nur sehr geringe Spannung aufweist; im Thebain mit nur dihydriertem Kern III wächst die Spannung erheblich und sie wird bei Uebergang von Kern III in einen wahren Benzolkern (Thebenin-, Morphothebain- und Apomorphinbildung) so groß, daß Ablösung des Brückenringes stattfindet.

---

[1]) Knorr, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3009, 3010 (1902).

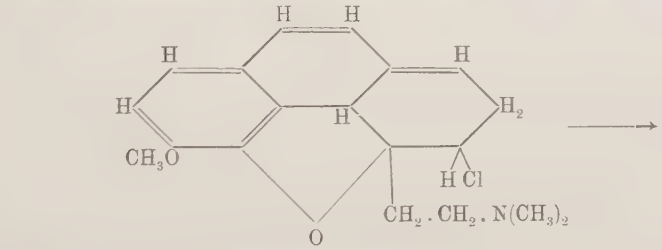
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 4409, 4412 (1906); **40**, 2032, 3341, 3844 (1907).

Immerhin ist meines Erachtens bei Beurteilung der „Brückenformel“ niemals aus dem Auge zu verlieren, daß der experimentelle Beweis für die Richtigkeit der Annahme von Stelle 5 als die lange gesuchte Haftstelle des Seitenringes bisher nicht hat erbracht werden können[1]), und daß dieses Formelbild, wenngleich es auch alle bekannten Tatsachen gut erklärt, doch mit seiner verwickelten intranuclearen Bindung etwas äußerst Fremdartiges und Analogieloses an sich hat. Trotz der großen Zahl heterocyclischer Verbindungen, die synthetisch gewonnen oder beim Abbau von Naturprodukten angetroffen wurden, ist man noch nie auf ein ähnliches Ringsystem gestoßen.

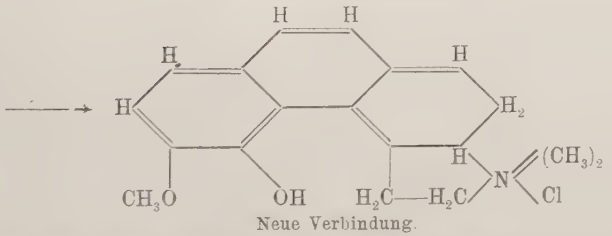
7. Oxydative Aufspaltung des Morphins — Vinylformel.

Aus dem bisher über die Konstitutionserforschung der Morphiumalkaloide Gesagten ergibt sich, daß die diesbezüglichen Abbauunter-

[1]) Neuerdings erhielt Pschorr durch Erhitzen des Chloromethylmorphimethins in Benzol eine Verbindung, die die Eigenschaften eines Phenols und eines Salzes einer quaternären Base zeigt. Sie kann nur unter Ringschluß entstanden sein und ihre Bildung wäre etwa in folgender Weise zu formulieren:



Chloromethylmorphimethin



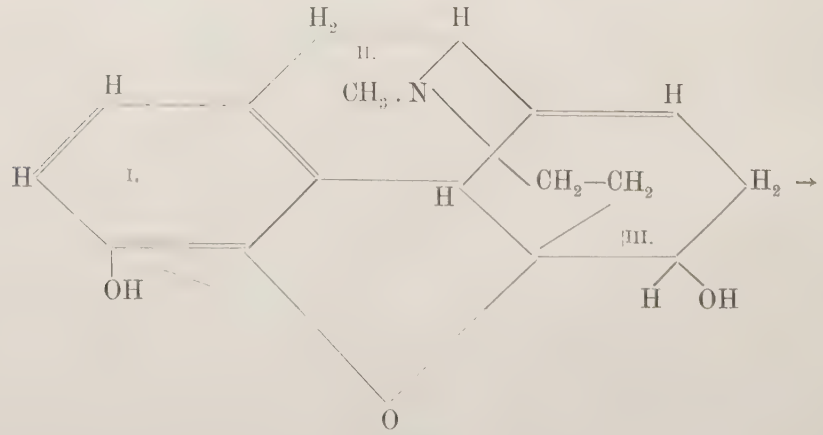
Neue Verbindung.

Gelingt es, beim Abbau dieser Verbindung ein gut charakteristisches Phenanthrenderivat zu erhalten, in welchem die Seitenkette noch am Phenanthrenkern haftet, so dürfte sich vielleicht auf diesem Wege endlich die Frage nach der Anlagerung des Nebenringes im Morphin entscheiden lassen. — Beim Erwärmen mit Alkohol zerfällt Chloromethylmorphimethin in Methylmorphol und Chloräthyldimethylamin bzw. dessen Polymerisationsprodukt Dimethylpiperazindichlormethylat [Ann. d. Chem. **373**, 80 (1910)].

suchungen alle im Prinzip den Weg des Hofmannschen Abbaus, also der Oeffnung des heterocyclischen Ringes, einschlugen.

Der Weg des oxydativen Abbaus, der bei zahlreichen anderen Alkaloiden unter Erhaltung der Stickstoffringe mit großem Erfolg Verwendung fand, blieb hier stets resultatlos. Zwar findet man verschiedentlich Andeutungen in der Literatur, die darauf hinweisen, daß auch von dieser Richtung her versucht wurde, das Rätsel der Morphinkonstitution zu entschleiern, doch gelang es dabei niemals, durch direkte Oxydation der Morphiumalkaloide größere, gut charakterisierbare Bruchstücke zu erhalten.

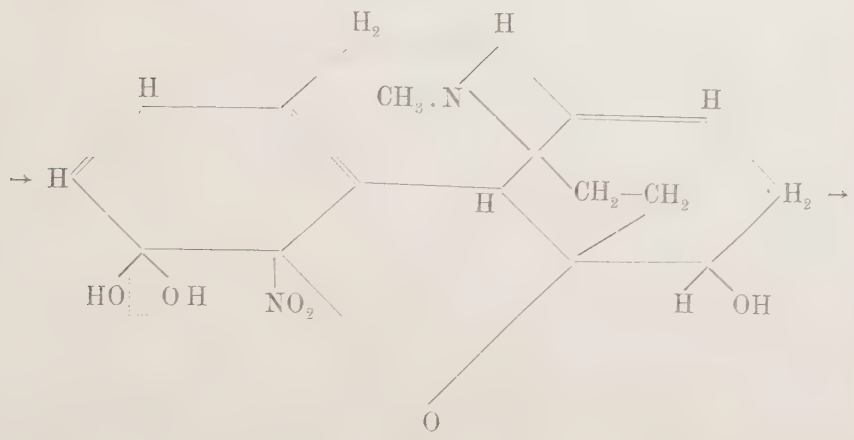
Erst in allerletzter Zeit konnten Wieland und Kappelmeier[1]) auf oxydativem Weg ein Abbauprodukt des Morphins, eine Dikarbonsäure von der Zusammensetzung $C_{17}H_{19}NO_6$ isolieren, der sie den Namen Morphinsäure beilegten. Man erhält diese Verbindung durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine wäßrige Suspension von Morphin, wobei zuerst das orangefarbige Nitrat einer Base $C_{17}H_{18}N_2O_6$ resultiert. Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich dieses Zwischenprodukt unter Entwicklung von Kohlensäure und Stickoxyd, und nach dem Erkalten scheidet sich aus der Lösung das Morphinsäurenitrat in feinen farblosen Nädelchen ab. Auf Grund der chinitrolartigen Eigenschaften des orangefarbigen Nitrates formulieren die genannten Forscher die Bildung der Morphinsäure vorläufig in folgender Weise:



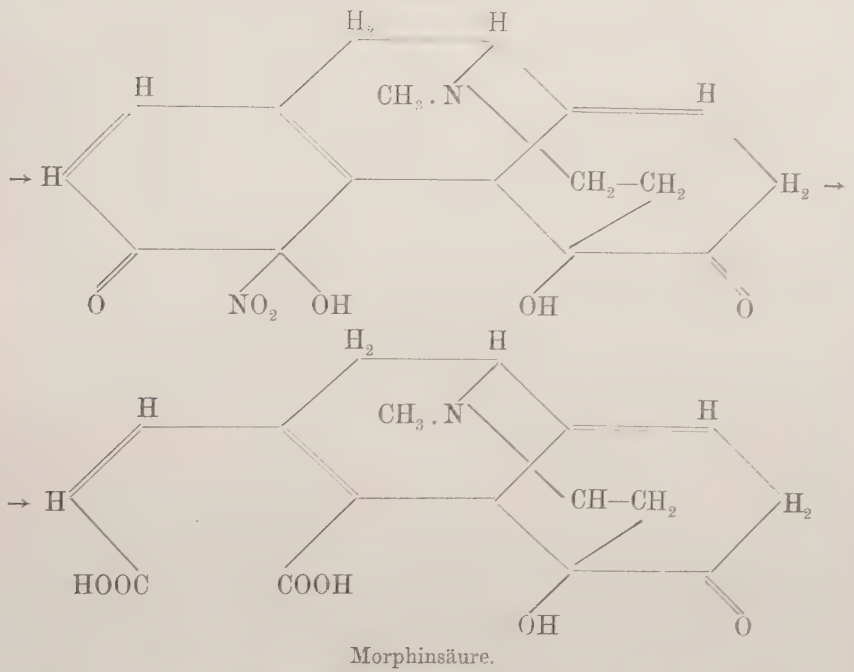
I. Morphin.

[1]) Ann. d. Chem. **382**, 306 u. ff. (1911).

II.



III.



Morphinsäure.

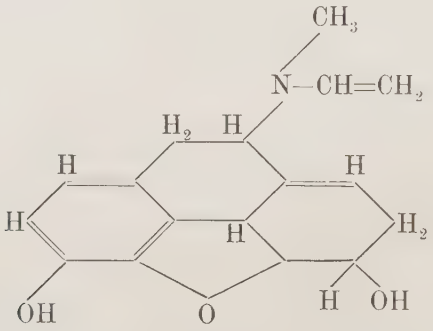
Demnach entstünde zuerst durch Addition von Salpetersäure an eine Doppelbindung des Benzolkernes I des Morphins die Verbindung II, die sofort durch Wasserabspaltung, Hydrolyse der Sauerstoffbrücke und Oxydation der sekundären Alkoholgruppe in III übergeht. Dieses Zwischenprodukt spaltet nachher beim Erwärmen mit Wasser leicht

salpetrige Säure am Kohlenstoffatom 4 ab und bildet dadurch intermediär das entsprechende 3,4-Orthochinon, welches durch die salpetrige Säure zur Morphinsäure oxydiert wird.

Natürlich muß es die Aufgabe weiterer Untersuchung sein, diese Hypothesen über die Bildung der Morphinsäure genauer zu prüfen, sowie deren Struktur exakt festzustellen und von ihr aus den hiermit begonnenen neuen Weg zur Aufklärung der Konstitution des Morphins weiter zu verfolgen.

Wieland und Kappelmeier versuchten auch in verschiedenster Art, durch direkte Oxydation zur Aufspaltung des Morphins zu gelangen, erzielten dabei aber keine besseren Resultate als andere Forscher. Der komplizierte Verlauf der direkten Oxydation hängt jedenfalls damit zusammen, daß das Morphinmolekül sehr zahlreiche gegen Oxydation empfindliche Stellen hat und der Angriff des Sauerstoffs deshalb an mehreren Punkten gleichzeitig stattfindet, dann aber auch wohl damit, daß in der ersten Phase äußerst leicht der Zusammentritt zweier Morphinmoleküle zum Pseudomorphin, $C_{34}H_{36}N_2O_6$, unter Verlust zweier Wasserstoffatome vor sich geht[1]).

Schließlich sei noch erwähnt, daß die beiden Forscher folgende neue Formel für Morphin vorschlugen[2]):



Diese „Vinylformel", welche der merkwürdigen Brückenbindung der Knorrschen Formulierung entbehrt, läßt sich ebenfalls mit allen experimentellen Ergebnissen gut in Einklang bringen. Sie erklärt besser als ihre Vorläuferinnen die auffallend leichte Bildung von Ammoniak, welche Wieland und Kappelmeier mehrfach bei Einwirkung gelinder Oxydationsmittel auf Morphin beobachteten, so-

---

[1]) Ann. d. Chem. **16**, 49 (1835); **141**, 87 (1867); Bertrand, Compt. rend. **148**, 1681 (1909).

[2]) Ann. d. Chem. **382**, 313 (1911).

wie auch den Gehalt der meisten Morphinderivate an einem Molekül Wasser in der Weise, daß letzteres nicht wie bisher als Kristallwasser, sondern vielmehr als Konstitutionswasser aufzufassen ist, das sich an die Vinylgruppe addiert, jedoch bei höherer Temperatur leicht wieder abgegeben wird. Zwar deuten die Resultate des Hofmannschen Abbaus[1]) mit Sicherheit auf eine cyclische Bindung des Stickstoffs. Es läßt sich aber sehr wohl denken, daß diese Bindung erst bei der Zerlegung der Alkaloidjodmethylate durch Natronlauge zustandekommt, wie ja auch Knorr bei der Bildung des Apomorphins eine Bindungsveränderung nach Stelle 8 hin annimmt.

Auch mit der Zerlegung von Thebain- und Kodeinonjodmethylat durch Alkohol in der Wärme[2]), sowie mit der Essigsäureanhydridspaltung von Thebain und Kodeinon[3]), steht diese „Vinylformel" in bestem Einklang. Es erscheint mir sogar natürlicher, bei diesen Reaktionen nur eine einmalige Ablösung der Seitenkette anzunehmen, wie obige Vorstellungsweise dies verlangt, als eine doppelte Abspaltung derselben, wie sie nach den Ansichten von Knorr und Pschorr stattfindet[4]). Derartige Vinylamine sind bisher noch nicht isoliert worden, doch ist nach den Untersuchungen von Knorr[5]) über Chloräthyldimethylamin und Allyldimethylamin mit Bestimmtheit anzunehmen, daß diese Basen an der Doppelbindung sehr zu Addition geneigt sein werden, also auch zur „Hydratbildung".

Doch möchte ich auch an dieser Stelle ausdrücklich betonen, daß die erwähnte „Vinylformel" vorläufig nur als ein neuer Vorschlag aufzufassen ist, wie das Morphin möglicherweise gebaut sein könnte. Natürlich muß es Aufgabe der weiteren Forschung sein, diese Formel experimentell zu bekräftigen oder zu widerlegen.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 181 (1889).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3499, 3501 (1904).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1357 (1897); **36**, 3074 (1903).

[4]) Daß Morphin und Kodein durch Essigsäureanhydrid nicht zerlegt werden, wäre dann ebenfalls wieder darauf zurückzuführen, daß in diesen Basen der Kern III nicht dihydriert, sondern tetrahydriert ist, und daß die verschiedene Hydrierungsstufe von Kern III auf die Beständigkeit der Stickstoffbindung an der Phenanthrenbrücke eben auch noch Einfluß auszuüben vermag, wie ja Knorr auch die Vorgänge beim Oxykodeinabbau durch die Hydrierungsverhältnisse am Benzolkern III erklärt.

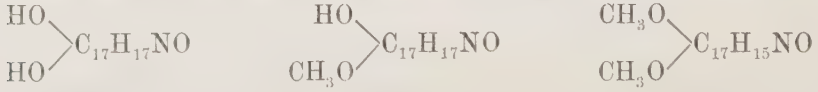
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3494, 3507 (1904); **38**, 3143 (1905).

Thebain, $C_{19}H_{21}NO_3$.

1. Die ersten Untersuchungen.

Das Thebain wurde im Jahre 1835 von Thiboumery im Opium aufgefunden. Er gab der Base den Namen Paramorphin und stellte die empirische Formel $C_{17}H_{18}NO_3$[1]) auf. Kane führte die Bezeichnung Thebain ein. Die jetzt als richtig anerkannte Zusammensetzung $C_{19}H_{21}NO_3$ wurde von Anderson[2]) ermittelt und von Hesse durch zahlreiche Analysen von Thebainsalzen bestätigt[3]).

Die ersten Forscher, welche das chemische Verhalten des Thebains näher untersuchten, Roser und Howard, fanden, daß die Verbindung zwei Methoxylgruppen besitzt und sich wie eine tertiäre Base verhält, indem sie sich mit Alkyljodiden zu Jodalkylaten verbindet, die in Ammoniumhydroxyde überführbar sind. Sie sprachen auch bereits die Vermutung aus, daß Thebain nahe verwandt mit Morphin und Kodein sei, wie folgende Formeln veranschaulichen[4]):



Morphin Kodein Thebain

Später setzte Martin Freund die Untersuchung des Thebains fort[5]). Da es ihm aber nicht gelang, auf dem Wege des Hofmannschen Abbaus aus Thebainjodmethylat ein stickstofffreies Spaltstück zu erhalten, wie dies bekanntlich beim Abbau des Morphins leicht der Fall war, wandte er sich der Aufklärung des Thebenins zu, welches aus Thebain in glatter Reaktion bei Einwirkung von Säuren hervorgeht.

Hesse hatte das Thebenin, $C_{18}H_{19}NO_3$, erhalten durch kurzes Erhitzen von Thebain mit verdünnter Salzsäure; er erblickte in ihm anfangs ein Isomeres des Thebains[6]). Freund jedoch konnte nachweisen, daß diese Ansicht nicht richtig ist, sondern daß sich das Thebenin aus dem Thebain bildet unter Abspaltung einer Methoxylgruppe nach folgender Gleichung[7]):

---

[1]) Ann. d. Chem. **16**, 38 (1835).
[2]) Ann. d. Chem. **86**, 184 (1853).
[3]) Ann. d. Chem. **153**, 61 (1870).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 527 (1884) u. **19**, 1596 (1886).
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 2961 (1894).
[6]) Ann. d. Chem. **153**, 69 (1870).
[7]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1357 (1897); **32**, 168 (1899).

$$\underset{\text{Thebain}}{\begin{matrix}CH_3O\\CH_3O\end{matrix}\!\!>\!C_{17}H_{15}NO} + HCl = \underset{\text{Thebenin}}{\begin{matrix}HO\\CH_3O\end{matrix}\!\!>\!C_{17}H_{15}NO} + CH_3Cl$$

Während Thebain eine tertiäre Base ist, geht aus dem Verhalten des Thebenins hervor, daß in diesem der Stickstoff sekundärer Natur ist. Wird die Verbindung mit Jodmethyl behandelt, so erhält man nicht ein durch einfache Addition entstandenes Jodmethylat, sondern es tritt noch eine Methylgruppe in das Molekül ein:

$$2C_{17}H_{15}O_3 . NH . CH_3 + 2CH_3J = \underset{\text{Thebeninmethinjodmethylat}}{C_{17}H_{15}O_3 . N(CH_3)J} + C_{17}H_{15}O_3 . NH(CH_3)HJ.$$

Das so gewonnene Thebeninmethinjodmethylat zerfällt beim Kochen mit Alkali in Trimethylamin und Thebenol[1]):

$$C_{17}H_{15}O_3 . N(CH_3)_3J + KOH = N(CH_3)_3 + \underset{\text{Thebenol}}{C_{17}H_{14}O_3} + KJ + H_2O$$

Eine analoge Spaltung erleidet auch das aus Thebenin und Jodäthyl darstellbare Produkt, wobei als basisches Spaltstück Methyldiäthylamin auftritt[2]). Damit ist bestimmt bewiesen, daß die neueingetretene Alkylgruppe am Stickstoff haftet und das Thebenin somit eine sekundäre Base ist.

Die Untersuchung des Thebenols lieferte keine sehr günstigen Resultate. Mit Sicherheit wurde nur festgestellt, daß es bei der Zinkstaubdestillation, sowie auch bei der Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor, in Pyren übergeht[3]):

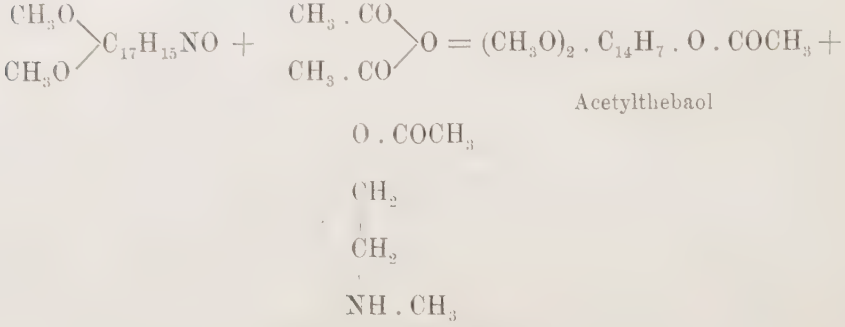
Immerhin schloß sich auch Martin Freund der Ansicht von Roser und Howard an, daß eine nahe Verwandtschaft zwischen Mor-

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 2962 (1894).
[2]) loc. cit.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 2963 (1894); **30**, 1363 (1897).

phin und Kodein einerseits und Thebain anderseits bestehe, entgegen der Annahme, mit welcher er seine Arbeit begann.

Von großer Wichtigkeit für die Konstitutionserforschung des Thebains wurde dann fernerhin die Beobachtung Freunds[1]), daß sowohl das Alkaloid selbst, als auch sein Jodmethylat beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Acetylderivat eines Phenols $C_{16}H_{14}O_3$, Thebaol, neben Acetylmethyloxäthylamin (bzw. Acetyldimethyloxäthylamin) zerfallen[2]):



Aus Thebainjodmethylat und Natronlauge erhielt Freund kein Trimethylamin, wie frühere Forscher angaben, sondern Tetramethyläthylendiamin, welches er sich nach folgendem Schema entstanden dachte[3]):

$$2(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2OH = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2OH =$$
$$(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \quad OH$$
$$= (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2 + C_2H_4(OH)_2$$

Rätselhaft blieb aber diese Reaktion trotzdem, und es läßt sich nicht bestreiten, daß obige Deutung mit der Annahme einer primären Anlagerung eines Alkohols an ein Amin und nachfolgender Abspaltung von Glykol etwas sehr Erzwungenes und durchaus Analogieloses an

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 941 (1895).

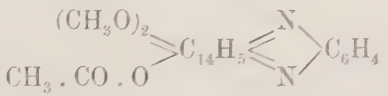
[2]) Bei dieser Zerlegung des Jodmethylates bildet sich in erster Phase durch Abspaltung von Jodwasserstoff die entsprechende Methinbase, Thebainmethin, welche dann analog dem Methylmorphimethin zerfällt. Jedoch findet, wegen der niedrigeren Hydrierungsstufe des Thebains, keine Abspaltung von Wasser (bzw. Methylalkohol) statt, weshalb sich auch im Thebaol noch alle drei Sauerstoffatome des Thebains vorfinden.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1362 (1897).

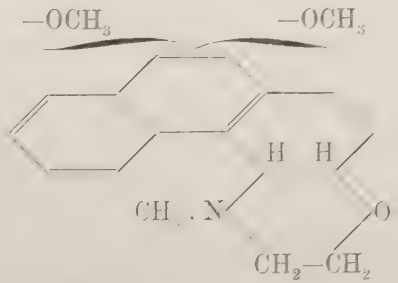
sich hat. Wie bereits an anderer Stelle (S. 243) angeführt wurde, hat Ludwig Knorr später eine bessere Erklärung dieses Vorganges unter Zugrundelegung einer intermediären Bildung von Vinyldimethylamin, $CH_2 = CH.N(CH_3)_2$ gegeben.

Da sich beim Erwärmen des Thebainjodmethylates mit Natronlauge Tetramethyläthylendiamin bildet und dabei kein Trimethylamin abgespalten wird, haftet im Thebain nur eine Methylgruppe am Stickstoff. Im Zusammenhang mit dem Verhalten des Thebains als tertiäre Base ergibt sich daraus die cyclische Bindung des Thebainstickstoffes.

Freund[1]) konnte fernerhin zeigen, daß im Thebaol ein Phenanthrenderivat vorliegt, da die Verbindung bei der Zinkstaubdestillation Phenanthren lieferte und durch Oxydation des Acetylthebaols mit Chromsäure das entsprechende Phenanthrenchinonderivat erhalten wurde. Mit Orthodiaminen ließ letzteres sich leicht kondensieren zu Verbindungen vom Typus:



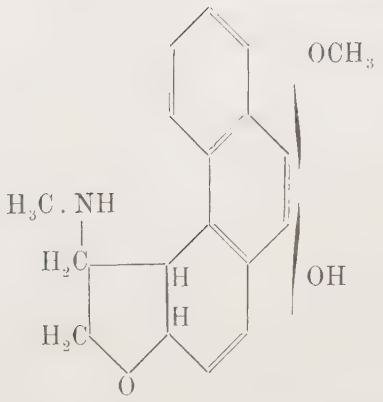
All diese Resultate bewiesen aufs deutlichste die wiederholt vermutete Verwandtschaft von Thebain mit Morphin. Sie führten Freund zu folgendem Formelbild für Thebain, welches auch der Bildung von Pyren aus Thebenol Rechnung trägt[2]):



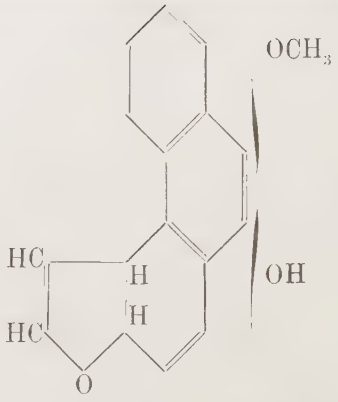
Thebenin und Thebenol dachte er sich folgendermaßen zusammengesetzt:

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1365 (1897).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1373 (1897).



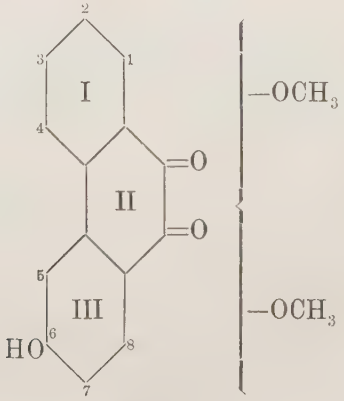
Thebenin



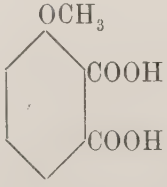
Thebenol

Die Tatsache, daß Triacetylthebenin (aus Thebenin und Essigsäureanhydrid) beim Verseifen nicht wieder Thebenin lieferte, ließ sich leicht durch die Annahme erklären, daß seine Bildung unter Aufspaltung des Furanringes stattfinde.

Dem Thebaolchinon schrieb Freund einen inneren Bau zu, der folgendem Bild entsprach:



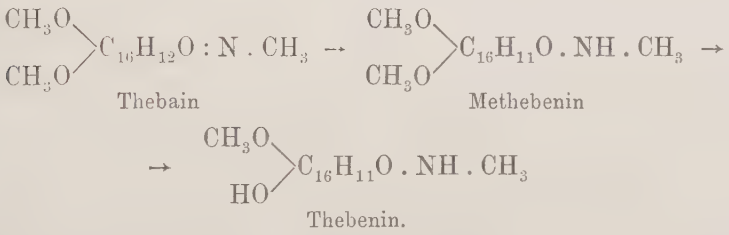
Die beiden Methoxylgruppen konnten natürlich nur ihren Platz haben in Kern I oder III. Da bei der Oxydation des Thebaolchinons eine Dikarbonsäure resultierte, welche Freund glaubte, für o-Methoxyphtalsäure



halten zu dürfen, nahm er die beiden Methoxyle in verschiedenen Kernen an, und zwar eines als haftend am Kohlenstoffatom 1 oder 4.

Wie bereits erwähnt wurde, verwandelt sich Thebain beim Erwärmen mit verdünnter, wäßriger Salzsäure in Thebenin. Wird statt dessen eine methylalkoholische Lösung von Chlorwasserstoff verwendet, so erhält man ein dem Thebainchlorhydrat isomeres Salz, $C_{19}H_{21}NO_3 . HCl$, in welchem nach der Zeiselschen Methode die Anwesenheit zweier Methoxylgruppen nachweisbar ist und dem eine sekundäre Base zugrunde liegt [1]).

Freund, der diese neue Base entdeckte, fand bei näherer Untersuchung, daß sie bei Einwirkung von Methyljodid ein Jodmethylat liefert (unter Eintritt zweier Methylgruppen in das Molekül), welches mit Natronlauge glatt in Jodwasserstoff, Trimethylamin und einen stickstofffreien Körper zerfällt, der als Methylthebenol erkannt wurde. Die Base wurde Methebenin genannt. Bei ihrer Bildung findet nur die Isomerisierung des Thebains statt, nicht aber, wie bei der Thebeninbildung, auch noch die Verseifung eines Methoxyls. Methebenin wurde darum betrachtet als ein Zwischenprodukt der Umwandlung von Thebain in Thebenin:



Das Methebeninchlorhydrat geht natürlich beim Kochen mit verdünnter wäßriger Salzsäure in Thebeninchlorhydrat über.

Läßt man äthylalkoholische oder propylalkoholische Chlorwasserstofflösung auf Thebain einwirken, so bekommt man die Chlorhydrate der sekundären Basen Aethebenin und Prothebenin [2]), welche sich durch Isomerisierung des Thebains und Ersatz einer Methylgruppe durch die Radikale Aethyl oder Propyl gebildet haben. Als stickstofffreie Spaltstücke liefern diese Basen nach erschöpfender Methylierung Aethyl- bzw. Propylthebenol neben Trimethylamin.

---

[1]) Freund, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 168 (1899).

[2]) Freund, loc. cit.

Demnach beruht also die Bildung dieser Thebeninabkömmlinge auf einer Verseifung der einen Methoxylgruppe des Thebains und nachfolgender Veresterung des Phenolhydroxyls. Derartige Veresterungen durch alkoholische Salzsäure konnten auch Liebermann[1]) am α- und β-Naphthol und Will[2]) am Phloroglucin beobachten.

Durch Reduktion des Thebains mit Natrium und Aethylalkohol erhielt Freund ein Dihydrothebain, $C_{19}H_{23}NO_3$, das zufolge seiner Zusammensetzung als der Dimethyläther des Morphins oder als Methylkodein zu betrachten wäre, jedoch seinem Verhalten nach in anderer Weise gebaut sein muß[3]).

2. Aufklärung des Thebaols — Ueberführung von Thebain in Kodeinon.

Aus dem bisher Gesagten geht hervor, daß die Kenntnisse über den Bau des Thebains trotz der umfangreichen und interessanten Arbeiten von Freund lange Zeit nicht über das Gebiet der Hypothesen und Vermutungen hinausgingen. Eine sichere Grundlage, auf der die Konstitutionserforschung dieses dritten Gliedes der Gruppe der Morphiumalkaloide erfolgreich weiterbauen konnte, wurde erst geschaffen, als durch die Untersuchungen von Robert Pschorr[4]) die Konstitution des Thebaols endgültig festgelegt wurde.

In erster Linie stellte Pschorr fest, daß dem von Freund für o-Methoxyphtalsäure gehaltenen Oxydationsprodukt des Thebaolchinons nicht diese Struktur zukommt, sondern daß hier das entsprechende Metaderivat vorliegt. Ferner hatten Pschorr und Simuleanu gelegentlich der Synthese des Isomethylmorphols (3-Oxy-4-methoxyphenanthren)[5]) darauf hingewiesen, daß Phenanthrenderivate wie Isomethylmorphol, Morphenol, α-Pseudothebaol (4,8-Dimethoxy-3-oxyphenanthren[6])), welche die Hydroxylgruppe am Kohlenstoffatom 3 enthalten, in alkalischer Lösung sehr beständig sind, während Thebaol durch seine leichte Oxydierbarkeit unter gleichen Bedingungen stark an Methylmorphol erinnert, in welchem die Stellung des Phenolhydroxyls in 4 nachgewiesen war. Somit lag die Vermutung nahe,

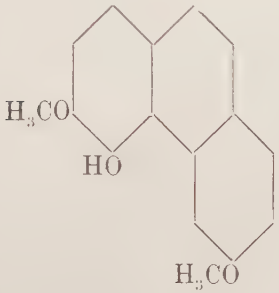
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 1427 (1882).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 2098 (1884).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 177 (1899).
[4]) Pschorr, Seydel und Stöhrer, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 4400 (1902).
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1815 (1900).
[6]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 176 (1900).

auch für Thebaol eine dem Methylmorphol ähnliche Konstitution anzunehmen mit der Methoxylgruppe in 3 und dem Phenolhydroxyl in Stelle 4. Der schon von Freund[1]) unter gewissen Bedingungen bei der Oxydation des Thebaolchinons beobachtete Geruch nach Vanillin (3-Methoxy-4-oxybenzaldehyd) wäre dann auf die Bildung von Isovanillin zurückzuführen.

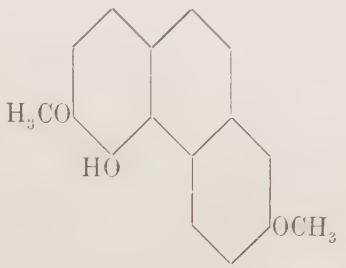
Für Thebaol ergaben sich demnach folgende Konstitutionsmöglichkeiten:

I



und

II



Die Synthese bewies mit Sicherheit, daß Thebaol nach Formel I gebaut ist. Näheres darüber findet sich in dem Abschnitt über synthetische Arbeiten auf dem Gebiete der Opiumalkaloide (S. 344).

Ein weiterer wichtiger Schritt für die Erkenntnis der Struktur des Thebains folgte bald darauf in der Entdeckung des Kodeinons durch Knorr[2]) (S. 238) und der endgültigen Klarlegung der Beziehungen zwischen den drei Morphiumalkaloiden. Es zeigte sich, daß Thebain und Kodeinon, die sich in der Zusammensetzung nur um einen Mehrgehalt des ersteren an $-CH_2$ unterscheiden, in vielen Reaktionen gleiches Verhalten bekunden. Beide zerfallen beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Oxäthylmethylamin und Phenanthrenderivat[3]), beide geben unter den gleichen Bedingungen Thebenin und Morphothebain[4]) und beide lassen sich durch Reduktion mit Zinnchlorür und starker Salzsäure in das Keton Thebainon überführen[5]). Mit Recht erblickte Knorr somit im Thebain den Methyläther der Enolform des Kodeinons. Demnach stellte er, da zu jener Zeit

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1357 (1897).

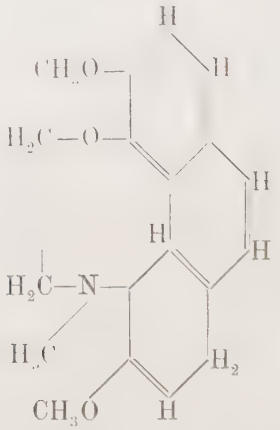
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3067 (1903).

[3]) Knorr, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3074 (1903).

[4]) Näheres über diese Base auf S. 281.

[5]) Pschorr, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3160 (1905); Knorr, daselbst **38**, 3171 (1905).

die Richtigkeit der „Oxazinhypothese“ noch als unwiderlegbar galt, folgende Formel für Thebain auf, mit Annahme des Seitenringes in der Mesostellung am Phenanthrenkern [1]):



Einige Jahre später konnte Knorr die oben ausgesprochene Ansicht über die Beziehung des Thebains zu Morphin und Kodein noch fester stützen durch den Nachweis, daß Thebain durch Verseifung des am Kohlenstoffatom 6 haftenden Methoxyls sehr leicht in Kodeinon übergeht [2]). Diese auffallende Tatsache kann nicht verwundern, wenn man bedenkt, daß die Atomgruppierung

$$>C:C<_{OR}\ ^{3}),$$

die auch für aliphatische Vinyläther charakteristisch ist, durch Säuren spielend leicht in Alkohol und Aldehyd (bzw. Keton) zerlegt wird, wie zahlreiche Beispiele aus der aliphatischen Reihe beweisen:

$$\underset{\text{Vinyläthyläther}}{C_2H_5O\,.\,CH:CH_2} + H_2O = CH_3\,.\,COH + C_2H_5OH\ ^{4})$$

$$\underset{\text{Isopropenyläthyläther}}{CH_2:C\begin{matrix}CH_3\\ \diagdown\\ OC_2H_5\end{matrix}} + H_2O = CH_3\,.\,CO\,.\,CH_3 + C_2H_5OH\ ^{5})$$

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3074 (1903).

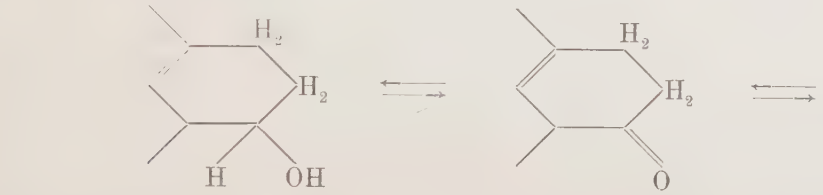
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1409 (1906).

[3]) Für derartig ungesättigte Aether schlug Knorr den Namen Enoläther vor, da alle diese Verbindungen als Aether der Enolformen von Aldehyden und Ketonen aufzufassen sind.

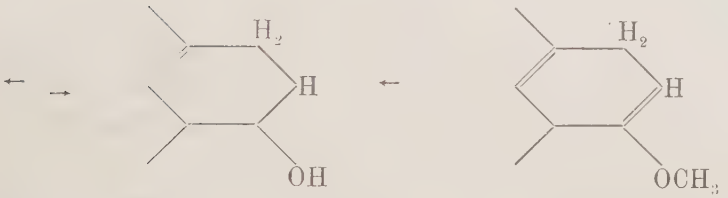
[4]) J. Wislicenus, Ann. d. Chem. **192**, 118 (1878).

[5]) Faworsky, Journ. f. prakt. Chem. [2] **37**, 534 (1888).

Aus all diesen Beobachtungen geht klar hervor, daß Kodeinon eine Mittelstellung zwischen Kodein und Thebain einnimmt, und daß bei der Umwandlung des letzteren Alkaloids in Thebenin und Morphothebain in erster Reaktionsphase die Verseifung der Methoxylgruppe in Stellung 6 stattfindet:



Kodein — Ketoform des Kodeinons



Enolform des Kodeinons. — Thebain.

Freund[1]) konnte die Verwandlung des Thebains in Kodeinon auch noch in anderer Weise erreichen. Durch Einwirkung von Brom auf Thebain erhielt er ein unbeständiges Bromadditionsprodukt, das unter Abspaltung von Methylbromid Bromkodeinon liefert. Letzteres ließ sich durch naszierenden Wasserstoff in Kodeinon überführen. Die Reduktion von Kodeinon zu Kodein hatte bereits Knorr[2]) durchgeführt, so daß also die vollständige Umwandlung von Thebain in Kodein gelungen war. Das Umgekehrte dagegen hat sich bis heute noch nicht realisieren lassen, obwohl Knorr versuchte, diese Aufgabe zu lösen mit Hilfe des Orthodimethyläthers des Kodeinons, des Ketals der Formel[3]):

$$C_{15}H_{14}NO \begin{cases} -OCH_3 \\ -C<^{OCH_3}_{OCH_3} \\ | \\ -CH_2 \end{cases}$$

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 844 (1906).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3067 (1903).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1409 (1906).

3. Abbau des Thebenins.

Unterdessen war es Pschorr und Massaciu[1]) gelungen, das Thebenin zu einer Trimethoxyphenanthrenkarbonsäure abzubauen. Bei ihren Untersuchungen fanden sie in erster Linie, daß die Angabe Freunds, Methebenin sei in Alkali unlöslich, nicht richtig ist und sich nur durch den schwach ausgeprägten Phenolcharakter der Base erklären läßt. Beim Arbeiten mit verdünntem Alkali erfolgt die Auflösung erst bei großem Ueberschuß des Lösungsmittels; mit konzentrierter Lauge fällt sofort das schwer in Wasser lösliche Alkalisalz. Daß diese Alkalilöslichkeit nicht etwa auf Zerstörung eines sauerstoffhaltigen Ringes beruht, erwies sich durch die leichte Regenerierung des Methebenins aus dem Natriumsalz bei Einwirkung von Kohlensäure. Auch in der Kälte bildet Methebenin Diacylverbindungen, so daß also hierzu durchaus nicht die Annahme einer Ringöffnung herangezogen werden muß, wie Freund dies bisher tat. Daraus ergab sich nachfolgende Auflösung der Methebeninformel:

$$C_{16}H_{10}(OCH_3)_2 \,.\, (OH) \,.\, (NH \,.\, CH_3).$$

Die Veresterung des Methebenins gelang nicht direkt; doch konnte aus Methebeninmethinjodmethylat und Dimethylsulfat das methylschwefelsaure Salz des Dimethebeninmethins und aus diesem das Jodmethylat erhalten werden:

$$\begin{matrix}(CH_3O)_2\\ HO\end{matrix}\!\!>C_6H_{10} \,.\, N(CH_3)_3J + (CH_3)_2SO_4 =$$

Methebeninmethinjodmethylat

$$= \begin{matrix}(CH_3O)_2\\ CH_3O\end{matrix}\!\!>C_6H_{10} \,.\, N(CH_3)_2 \,.\, CH_3HSO_4 + CH_3J$$

Dimethebeninmethinmethylsulfat

$$(CH_3O)_3 : C_6H_{10} \,.\, N(CH_3)_2 \,.\, CH_3HSO_4 + KJ =$$
$$= (CH_3O)_3 : C_6H_{10} \,.\, N(CH_3)_3J + KHSO_4$$

Dimethebeninmethinjodmethylat.

Erhitzt man dieses Jodmethylat mit Alkali, so entstehen Trimethylamin und ein ungesättigtes Trimethoxyphenanthrenderivat, $C_{14}H_6(OCH_3)_3 \,.\, CH : CH_2$, das bei der Oxydation in die entsprechende Karbonsäure übergeht.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2780 (1904).

„Aus der Bildung eines Trimethoxyphenanthrenderivates ergibt sich einerseits, daß im Methebenin sämtliche drei Sauerstoffatome am Phenanthrenkern haften, während anderseits das Entstehen einer Monokarbonsäure aus der ungesättigten Verbindung darauf hindeutet, daß der bei der Oxydation durch Karboxyl ersetzte Komplex nicht als ringförmige Anlagerung,

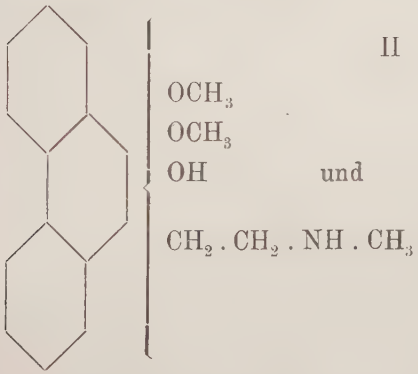
$$\left[C_{14}H_5(OCH_3)_3\right]\begin{matrix}-CH_2\\ |\\ -CH_2\end{matrix},$$

sondern als offene ungesättigte Seitenkette vorliegt:

$$[C_{14}H_6(OCH_3)_3]—CH : CH_2.$$

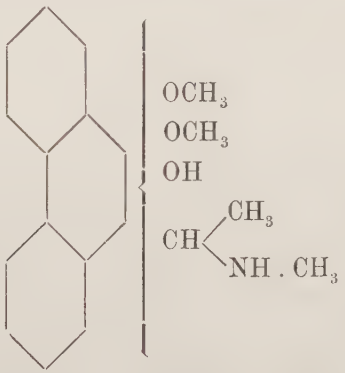
Da ferner diese letztere erst durch Abspaltung des Aminrestes entsteht, so muß auch der Stickstoff im Methebenin dieser offenen Seitenkette angehören, und es ergeben sich für eine weitere Auflösung der Formel des Methebenins die beiden folgenden Möglichkeiten“:

I



und

II



Da Freund bekanntlich beim Abbau des Thebains mit Essigsäureanhydrid Aethanolmethylamin erhalten hatte, sprach sich Pschorr für Formel I aus[1]).

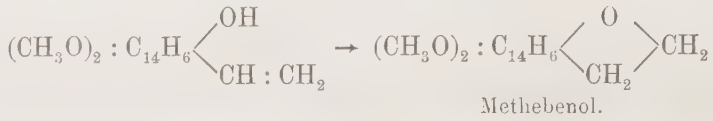
Nachdem der Phenolcharakter des Methebenins festgestellt war, erschien es natürlich sehr auffällig, daß das alkalilösliche Methebeninmethinjodmethylat unter Abspaltung von Trimethylamin in die gesättigte Verbindung Methebenol übergeht, die keine Phenolreaktionen mehr zeigt, was Pschorr in Uebereinstimmung mit der Freundschen Beobachtung konstatieren konnte. Vielmehr wäre, in

[1]) loc. cit.

Analogie mit den Vorgängen beim Abbau der völlig methylierten Verbindung, auch aus Methebeninmethinjodmethylat ein alkalilösliches ungesättigtes Produkt zu erwarten von der Zusammensetzung:

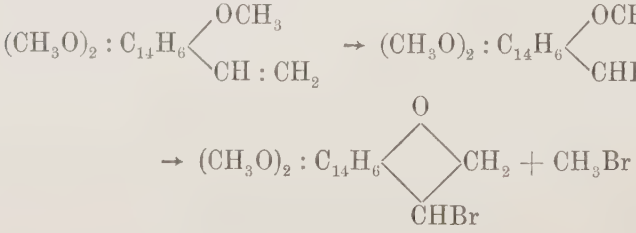
$$C_{14}H_6(OCH_3)_2 \,.\, (OH) \,.\, CH : CH_2 .$$

Zur Erklärung dieses scheinbaren Widerspruchs nahm Pschorr an, daß dieses intermediär gebildete Produkt unter Bildung eines neuen sauerstoffhaltigen Ringes in Methebenol übergeht:



Methebenol.

Tatsächlich erwies sich die Neigung zu diesem Ringschluß äußerst groß, da sogar das oben erwähnte Trimethoxyvinylphenanthren, dessen drei Methoxylgruppen nach der Zeiselschen Methode bestimmbar sind, schon beim Umkristallisieren aus heißem Eisessig unter Verseifung der einen Methoxylgruppe in Methebenol überging. Auch bei Einwirkung von Brom auf den Vinylkörper schien sich ein bromiertes Methebenol zu bilden [1]):



Brommethebenol.

Es gelang nicht, festzustellen, an welchen Kohlenstoffatomen des Phenanthrenkernes die ringschließenden Komponenten angelagert sind.

Nachdem somit die Konstitution des Thebenins im wesentlichen aufgeklärt war, wandten Knorr und Pschorr [2]) sich dem Abbau des Morphothebains zu, welches aus Thebain unter bestimmten Bedingungen leicht erhalten wird.

---

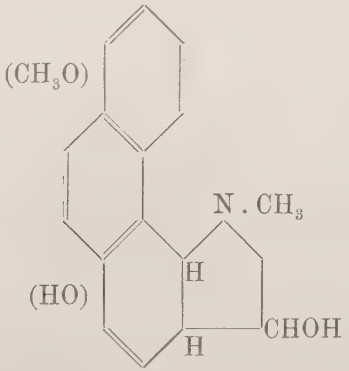
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2780 (1904).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3153 (1905).

4. Morphothebain.

Das Morphothebain, $C_{18}H_{19}NO_3$, wurde zuerst gewonnen von Howard durch Einwirkung von starker Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoffsäure auf Thebain und seine Zusammensetzung als $C_{17}H_{17}NO_3$ ermittelt. Howard betrachtete die Base als die dem Thebain zugrunde liegende Dihydroxylverbindung, weshalb er ihr den bereits erwähnten Namen erteilte[1]).

Martin Freund[2]) aber bewies, daß der Verbindung die Formel $C_{18}H_{19}NO_3$ zukommt und sie also mit Thebenin isomer ist, indem auch bei ihrem Entstehen nur eine Methylgruppe abgespalten wird. Da nun Morphothebain eine tertiäre Base ist, konnte es vielleicht als Zwischenprodukt beim Uebergang von Thebain in Thebenin aufgefaßt werden; doch zeigte sich diese Vermutung bald als nicht stichhaltig, da es in keiner Weise gelingen wollte, Morphothebain in Thebenin überzuführen oder in Thebain zurückzuverwandeln[3]).

Freund wies fernerhin die Anwesenheit zweier Hydroxylgruppen im Morphothebain nach. Er stellte nachfolgende Formel auf:



Beim Acetylieren oder Benzoylieren geht das Morphothebain unter Aufspaltung des heterocyclischen Ringes in Triacylderivate über, wobei eine Acetyl- oder Benzoylgruppe an den Stickstoff tritt, dessen basischer Charakter dabei verloren geht[4]).

Knorr und Pschorr[5]) führten das Morphothebainchlorhydrat durch Einwirkung von Natriumäthylat und Jodmethyl in das Di-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 527 (1884).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 173 (1899).
[3]) loc. cit.
[4]) loc. cit.
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3153 (1905).

methylmorphothebainmethinjodmethylat über. Die Analyse ergab hierbei den Eintritt dreier Methylgruppen in das Molekül (deshalb der Zusatz „methin“).

Mit Alkali erwärmt, spaltet sich das Jodmethylat in Trimethylamin, Jodwasserstoff und ein bald erstarrendes Oel, das als Trimethoxyvinylphenanthren erkannt wurde. Doch war diese Verbindung nicht identisch mit dem aus Thebenin erhaltenen Phenanthrenderivat; beim Auflösen in Eisessig bleibt sie unverändert, während das Abbauprodukt des Thebenins dabei bekanntlich in Methebenol übergeht. Kaliumpermanganat oxydiert das Vinylderivat zur entsprechenden Trimethoxyphenanthrenkarbonsäure, die sich ebenfalls sehr verschieden von der aus Thebenin erhaltenen Säure erwies.

„Da Thebenin und Morphothebain beide aus dem Thebain, oder ebenso aus Kodeinon, unter nicht sehr verschiedenen Versuchsbedingungen (20%ige und 38%ige Salzsäure bei 100°) hervorgehen, so erscheint die Strukturisomerie beider Reihen von Abbauprodukten deshalb besonders interessant, weil sie beweist, daß bei der Bildung einer dieser Basen (wenn nicht gar in beiden Fällen) eine Verschiebung von Substituenten des Phenanthrenkernes stattgefunden hat.“

5. Thebainon.

Bei der Darstellung des Morphothebains hatte Howard ein Zwischenprodukt erhalten, das er als „saures Chlorhydrat“ bezeichnete und durch Erhitzen mit Wasser oder Alkohol in das „neutrale Salz“ überführte. Letzteres ließ sich nicht wieder in das „saure Salz“ zurückverwandeln.

In diesem Verhalten ließ sich eine Stütze für die Annahme erblicken, daß die Aufspaltung des indifferenten Sauerstoffs beim Uebergang von Morphin in Apomorphin oder von Thebain in Morphothebain zunächst unter Bildung eines chlorhaltigen Zwischenproduktes erfolgt, welches dann intramolekular Salzsäure abspaltet:

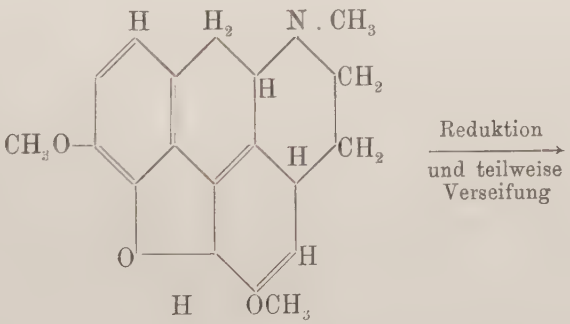
$$\geqslant C \cdot O \cdot C \lessgtr \begin{matrix} H \\ CH_2 \end{matrix} + HCl = \geqslant C \cdot OH + Cl \cdot C \lessgtr \begin{matrix} H \\ CH_2 \end{matrix} =$$

$$= \geqslant C \cdot OH + C \lessgtr \begin{matrix} H \\ CH \end{matrix} + HCl$$

Von diesem Gesichtspunkt ausgehend versuchte Pschorr die Aufspaltung des Aethersauerstoffs durch Reduktion herbeizuführen in der Erwartung, dann ein beständiges primäres Produkt zu erhalten. Die Versuche führten zur Entdeckung des Thebainons[1]), über dessen Abbau und dessen Bedeutung für die Konstitutionserforschung des Morphins (durch den Sturz der „Oxazinhypothese") bereits an entsprechender Stelle[2]) berichtet wurde. Doch seien hier noch einige ergänzende Angaben über den Bau des Thebainons und seine Bildung aus Thebain gemacht.

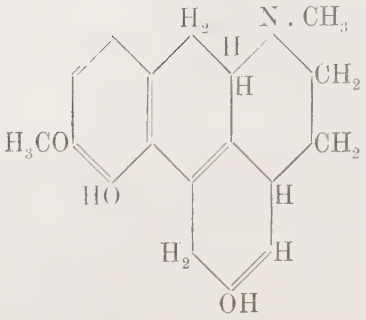
Die Spaltung des Methylthebainonmethins, welche als stickstofffreies Abbauprodukt Dimethylmorphol (3,4-Dimethoxyphenanthren) lieferte, bewies, daß bei der Thebainonbildung das Methoxyl des Thebains in 3 erhalten blieb und daß das zweite Methoxyl im Abbauprodukt, welches dem aus dem indifferenten Sauerstoff des Thebains entstandenen Phenolhydroxyl entspricht, am Kohlenstoffatom 4 haftet. Folglich muß die Ketongruppe des Thebainons in Stellung 6 sich befinden. Diese Annahme, welche zunächst die Verseifung des Methoxyls zum Hydroxyl und dessen Umwandlung in Karbonyl voraussetzt, erhielt ihre volle Bestätigung durch die Gewinnung des Thebainons aus Kodeinon[3]), für welches das Kohlenstoffatom 6 als Haftstelle des Ketonsauerstoffs erwiesen ist.

Eine Erklärung für diesen ungewöhnlichen Verlauf der Reduktion des Thebains gab Robert Pschorr[4]) unter Zugrundelegung seiner „Pyridinformel" der Morphiumalkaloide:

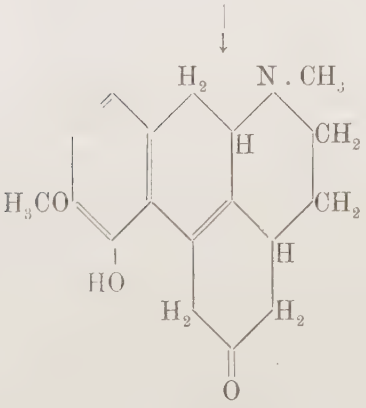


Thebain

[1]) Pschorr, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3160 (1905).
[2]) Seite 244 dieser Monographie.
[3]) Knorr, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3171 (1905).
[4]) loc. cit.



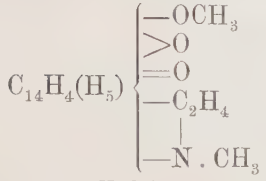
Umlagerung in die Ketoform



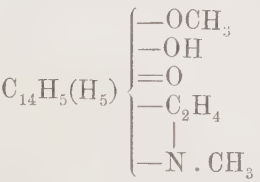
Thebainon

„Vergleicht man die aufgelösten Formeln des Kodeinons mit denen des Thebainons, Morphothebains und Thebenins, die zum Kodeinon in so naher genetischer Beziehung stehen, so erkennt man leicht, daß das Thebainon eine Mittelstellung zwischen Kodeinon einerseits, Morphothebain und Thebenin anderseits einnimmt. Es gleicht den letzteren insoferne, als es an Stelle des indifferenten Sauerstoffes ein Phenolhydroxyl trägt. Anderseits unterscheidet es sich vom völlig aromatischen Thebenin und dem dihydrierten System des Morphothebains durch die Hydrierungsstufe, indem es sich, ebenso wie Kodeinon, Kodein und Morphin, vom hexahydrierten Phenanthrenkern ableitet“ [1]).

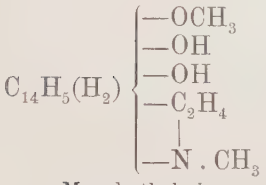
[1]) Die additionellen Wasserstoffatome, welche die Hydrierungsstufe erkennen lassen, stehen in Klammern.



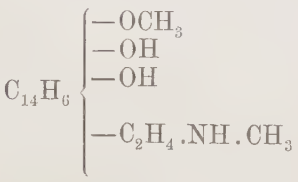
Kodeinon



Thebainon



Morphothebain



Thebenin

Dieser Hydrierungsstufe ist offenbar auch die Analogie der Spaltung von Methylthebainonmethin[1]) durch Essigsäureanhydrid (in Oxäthyldimethylamin und Dimethylmorphol) mit dem Abbau von Methylmorphimethin, Thebain und Kodeinon zuzuschreiben.

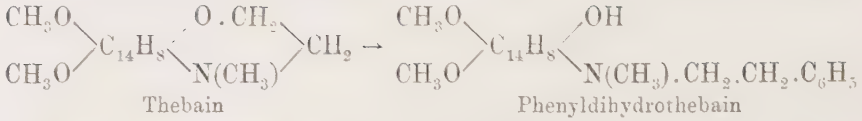
Ueber den interessanten Zerfall des Thebainjodmethylates beim Erwärmen mit Alkohol in Thebaol und Dimethylaminoäthyläther, $(CH_3)_2N . CH_2 . CH_2 . OC_2H_5$[2]), wurde bereits beim Morphin und Kodein (S. 243) berichtet. Diese Reaktion läßt sich, wie auch die analoge Spaltung des Kodeinonjodmethylates, am besten verstehen durch die Tatsache, daß beide Verbindungen einen dihydrierten Benzolkern enthalten, dessen Bestreben, in einen rein aromatischen Kern überzugehen, die Ursache der großen Unbeständigkeit bildet.

6. Thebain und Phenylmagnesiumbromid.

Während nun in der oben beschriebenen Weise sich die Forschung vor allem der Aufklärung von Thebenin, Morphothebain und Thebainon zugewandt hatte, war Martin Freund[3]) der Frage nach dem Bau des Thebains auf anderem Wege wieder nahe getreten, indem er nämlich die Einwirkung von Grignardschem Reagens auf diese Base untersuchte.

Aus Brombenzol, Magnesium und Thebain erhielt er nach dieser Methode eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{25}H_{27}NO_3$, die als Phenyldihydrothebain zu betrachten ist. Wenn man sich das Entstehen dieses Körpers unter Aufsprengung eines Oxazinringes denkt, so kann die Bildung einer Base mit sauren Eigenschaften, wie sie das Phenyldihydrothebain aufweist, nur in folgender Weise erfolgt sein:

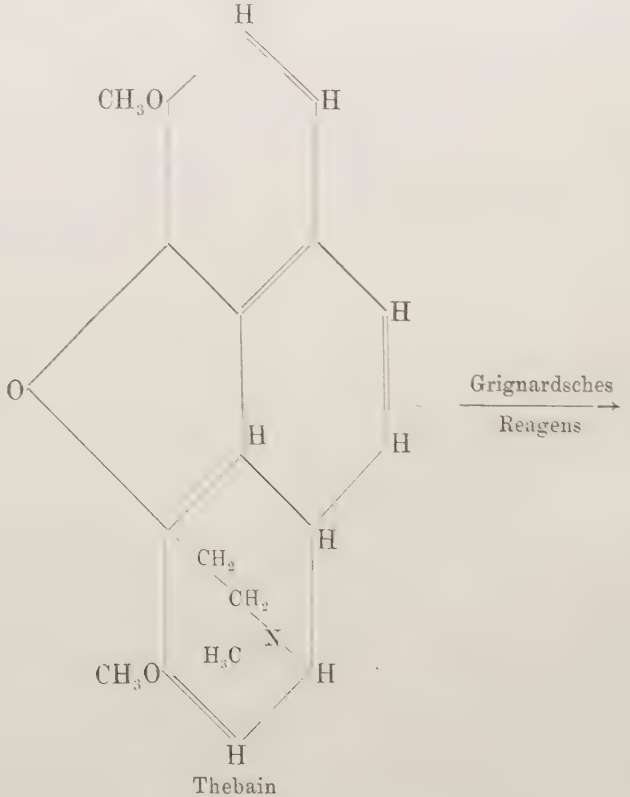
[1]) Knorr und Pschorr, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3172 (1905).
[2]) Knorr, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3499 (1904).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3234 (1905).



Thebain Phenyldihydrothebain

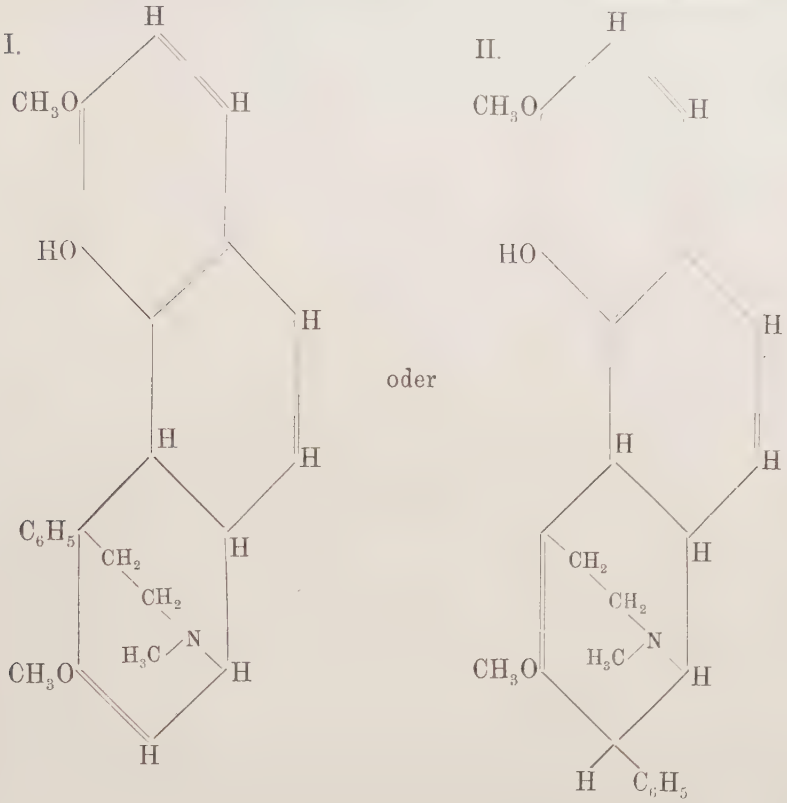
Das Jodmethylat dieser Base müßte mit Alkali ein phenyliertes Aethyldimethylamin, $(CH_3)_2N.CH_2.CH_2.C_6H_5$, abspalten. Statt dessen tritt aber keine Aminentwicklung auf, sondern es bildet sich eine neue tertiäre Base: *des*-N-Methylphenyldihydrothebain[1]), dessen Jodmethylat mit Alkali glatt Trimethylamin und ein stickstofffreies Spaltstück, Phenyldihydrothebenol, gibt.

Freund schloß daraus mit Recht, daß bei der geschilderten Aufspaltung des indifferenten Sauerstoffs der stickstoffhaltige Nebenring nicht berührt wird, und gelangte damit, unter Berücksichtigung der bekannten Stellung der Sauerstoffatome, zu folgenden Formeln für Thebain und Phenyldihydrothebain:



Thebain

[1]) Wegen der Bezeichnung „*des*“ vergleiche man Willstätter, Ann. d. Chem. **317**, 268 (1901).



Phenyldihydrothebain

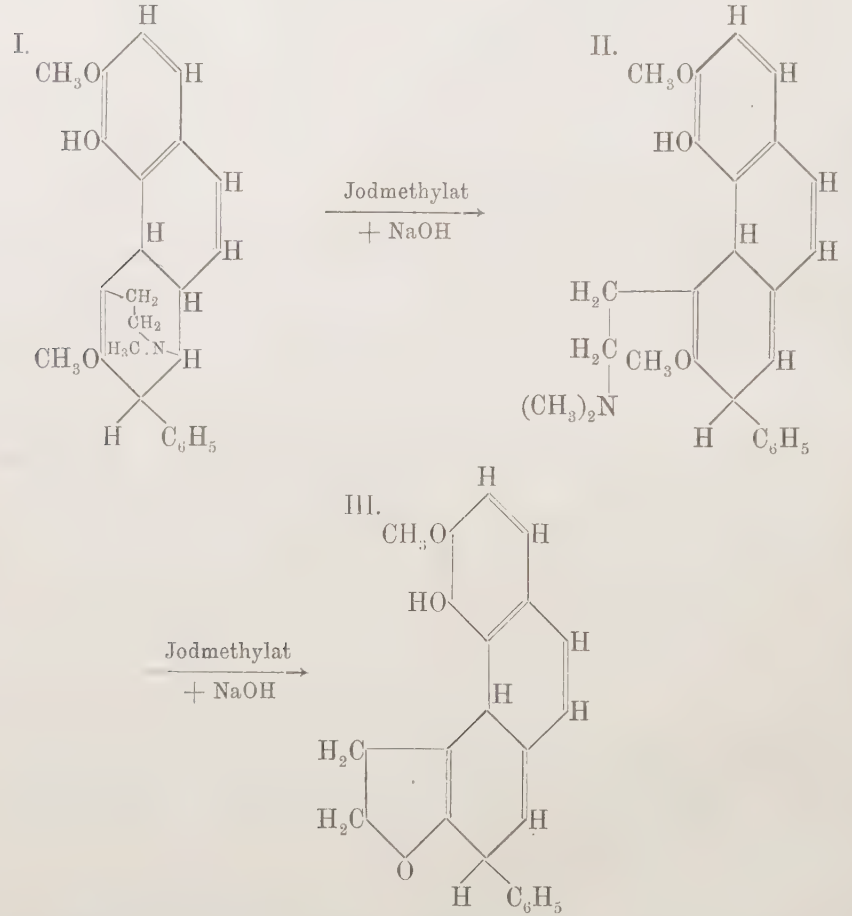
Das Phenyldihydrothebain erwies sich gegen Säuren sehr beständig im Gegensatz zum Thebain. Beim Erhitzen mit starker Salzsäure im Rohr werden nur die beiden Methoxyle verseift unter Bildung von Norphenyldihydrothebain[1]).

Formel II für Phenyldihydrothebain schien Freund wahrscheinlicher[2]), da sie das Auftreten von Benzaldehyd beim Abbau der Verbindung seines Erachtens besser erklären läßt. Nach diesem Strukturbild wäre die Base aus Thebain entstanden durch Addition von Wasserstoff und Phenyl in 1,4-Stellung mit Verschiebung der Doppelbindung, analog den Beobachtungen Thieles an den sog. „konjugierten Doppelbindungen".

Der Abbau des Phenyldihydrothebains (I) durch erschöpfende Methylierung liefert in erster Phase *des*-N-Methylphenyldihydro-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3239 (1905).
[2]) loc. cit.

thebain (II), dessen Jodmethylat bei Einwirkung von Alkali Trimethylamin abspaltet und unter Ringschluß in Phenyldihydrothebenol (III) übergeht[1]):

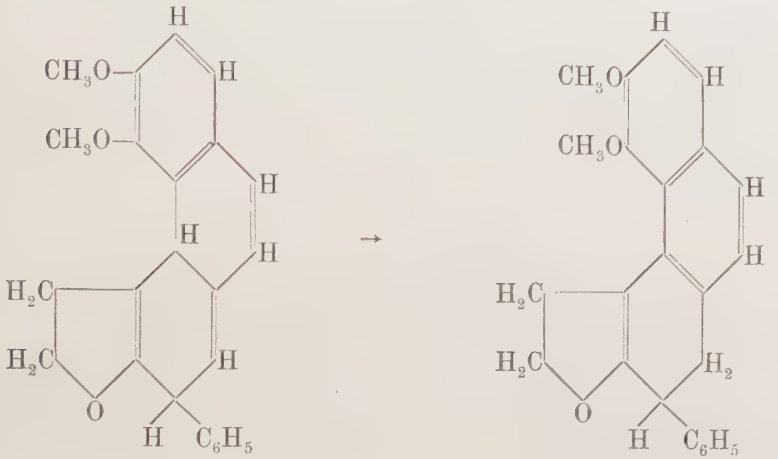


Der Uebergang zum Phenyldihydrothebenol findet sehr leicht statt. Da die Verbindung ein CH_2 weniger enthält als man erwarten sollte, muß angenommen werden, daß beim Ringschluß die eine Methoxylgruppe abgespalten wird.

Durch Methylieren des Phenyldihydrothebains erhält man den entsprechenden Phenyldihydrothebainmethyläther, der keine sauren Eigenschaften mehr besitzt und sich in analoger Weise zum Phenyldihydrothebenolmethyläther abbauen läßt, welcher auch direkt

[1]) loc. cit.

durch Methylierung des Phenyldihydrothebenols dargestellt werden kann. Dieser Methyläther geht durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in eine isomere β-Form über, vermutlich infolge Verschiebung einer Doppelbindung:



Beim Abbau des Phenyldihydrothebainäthyläthers findet sich die Aethoxylgruppe im stickstofffreien Spaltstück, dem Phenyldihydrothebenoläthyläther, wieder vor, was beweist, daß das Methoxyl in 6 den Ringschluß vermittelt.

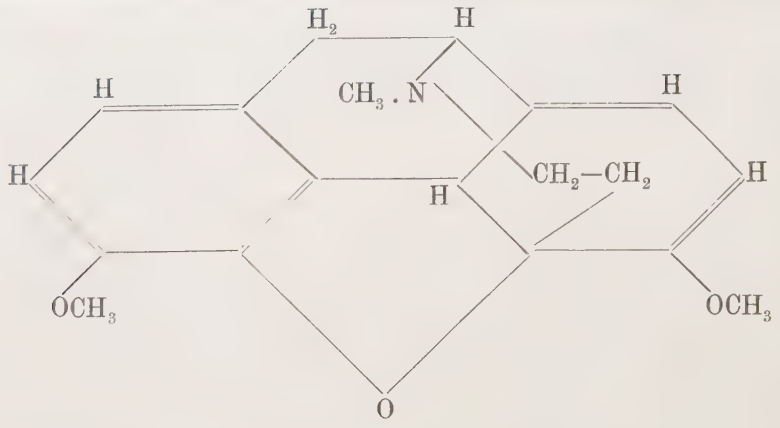
Eine gleichzeitig vorgenommene nochmalige Untersuchung des bereits erwähnten Dihydrothebains (S. 274), in welchem Freund anfangs ein Morphinderivat vermutete, ergab dessen nahe Verwandtschaft zum Phenyldihydrothebain.

Die hier besprochene Thebainformel Freunds läßt sich nicht in Einklang bringen mit den einige Jahre später von Knorr und Pschorr ermittelten Vorgängen des Oxykodeinabbaus[1]), sowie mit den Tatsachen, die Knorr und Hörlein durch die Untersuchung des Pseudokodeins auffanden[2]). Wie bereits beim Morphin und Kodein ausführlich dargelegt wurde, ergaben diese Forschungen ein ganz anders geartetes Bild über die Konstitution der Morphiumalkaloide. Das Thebain wäre demnach in folgender Weise zusammengesetzt:

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2042 (1907).

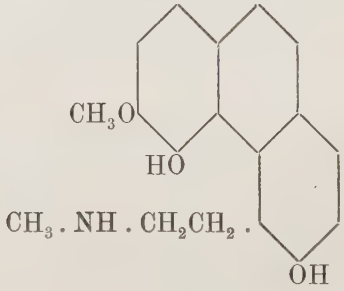
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3341 (1907).



7. Neueste Arbeiten über Thebenin und Morphothebain.

In neuerer Zeit konnte Robert Pschorr[1]) durch weitere interessante Arbeiten über Thebenin und Morphothebain deren Konstitution mit Sicherheit beweisen.

Die Auffassung des Thebenins als Derivat des 3,4,6-Trioxyphenanthrens nach folgendem Schema:



war unsicher geworden, als Knorr und Hörlein fanden, daß Pseudokodeinon mit Essigsäureanhydrid Triacetylthebenin liefert[2]). Pseudokodeinon leitet sich aber bekanntlich vom 3,4,8-Trioxyphenanthren[3]) und nicht vom 3,4,6-Derivat ab.

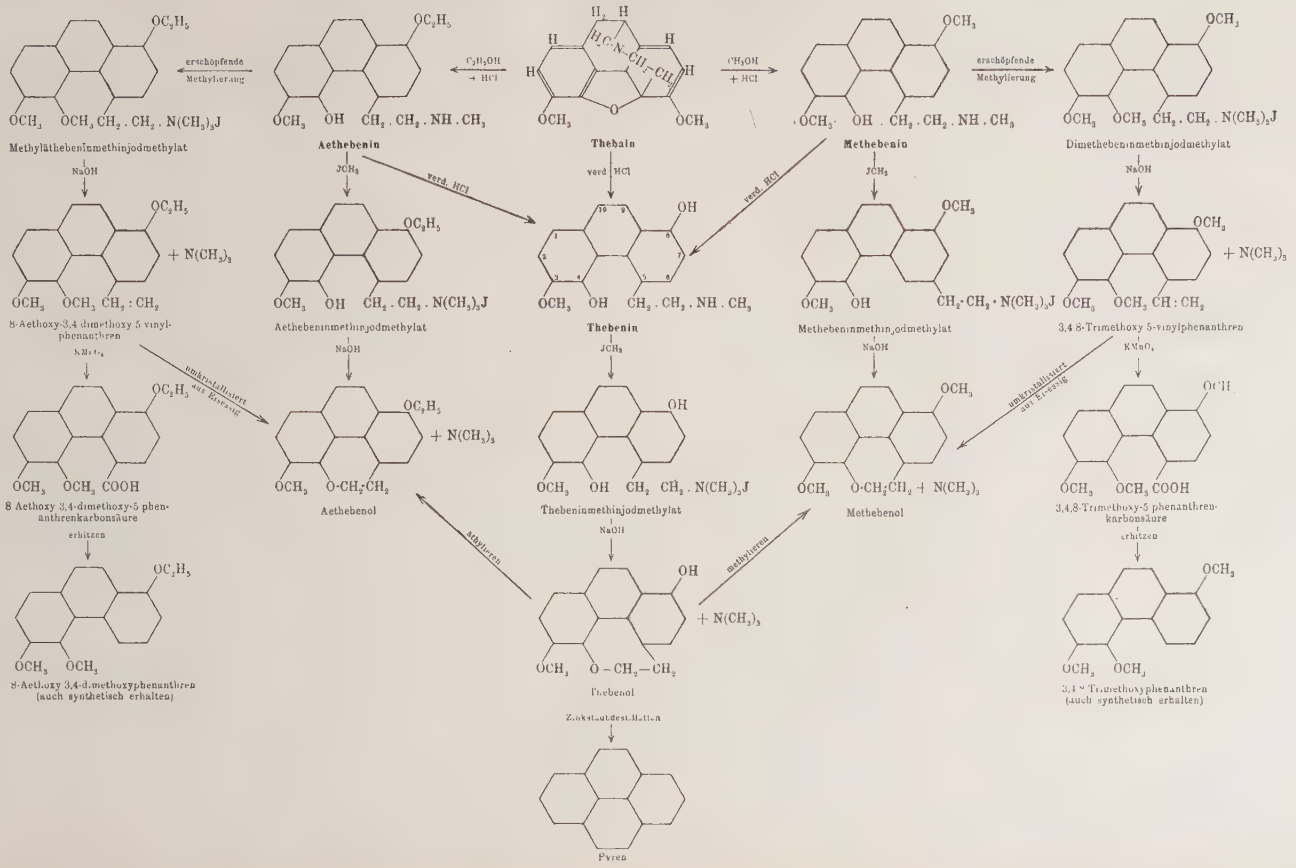
Pschorr[4]) konnte nun die aus Thebenin früher bereits erhaltene Trimethoxyphenanthrenkarbonsäure (S. 278) durch Abspaltung von

---

[1]) Ann. d. Chem. **373**, 51 (1910); **382**, 50 (1911).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2032 (1907).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3341 (1907).
[4]) Ann. d. Chem. **373**, 69 (1910).

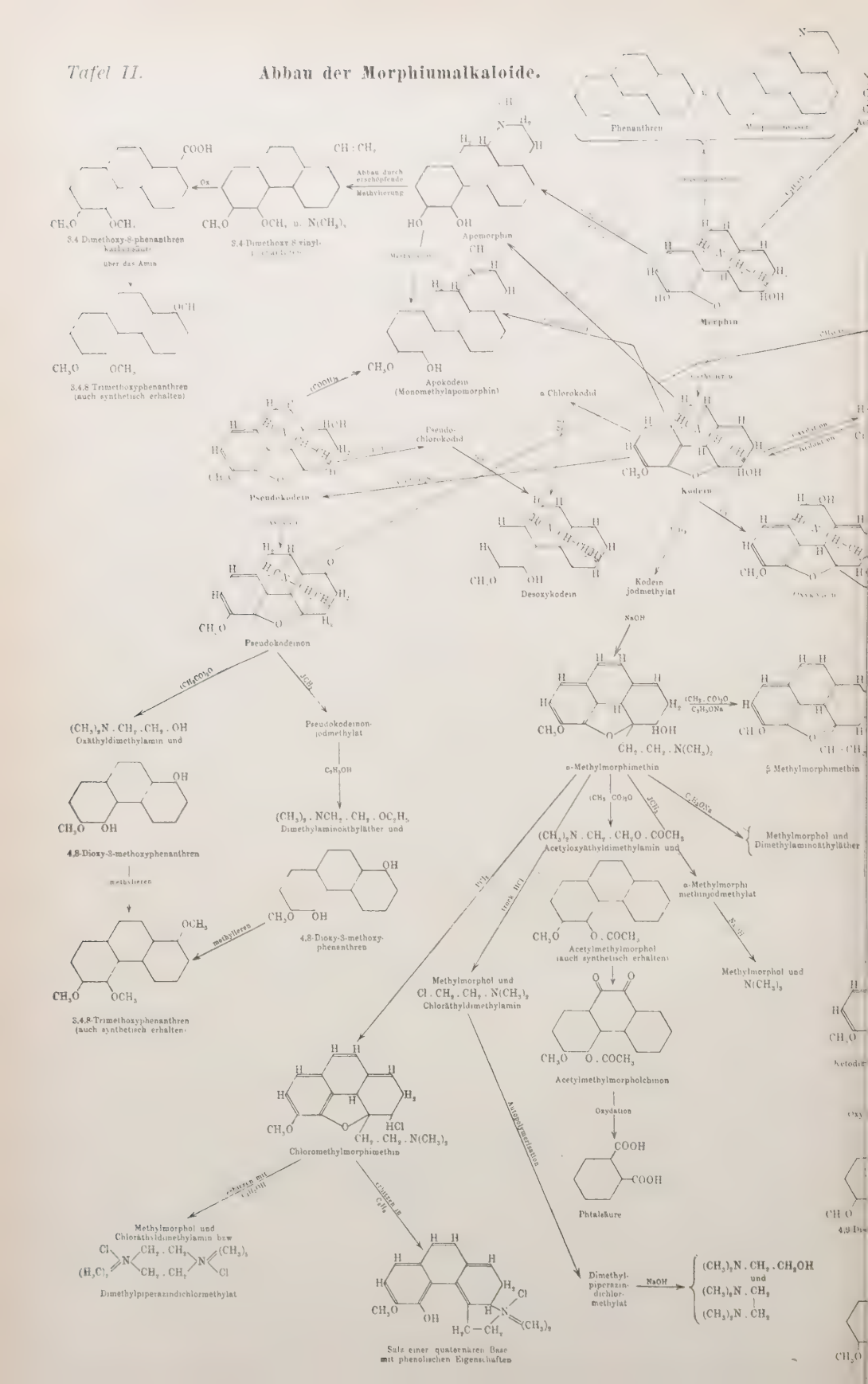
Tafel I.

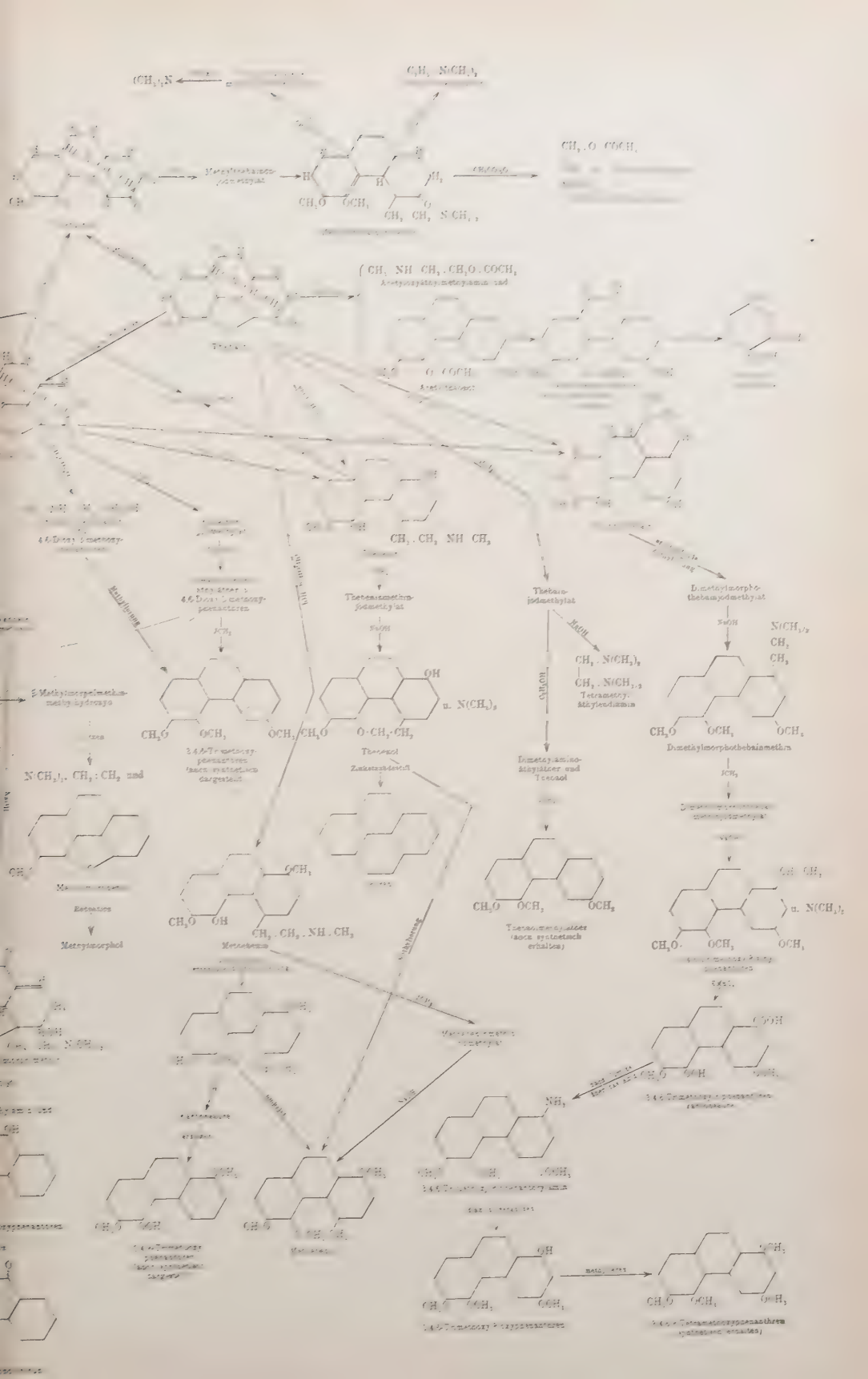
Gewinnung und Abbau der Thebenine.



Tafel II.

Abbau der Morphiumalkaloide.

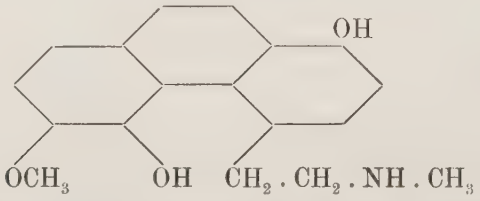




Kohlendioxyd in eine Verbindung überführen, die sich als durchaus identisch mit dem synthetisch dargestellten (siehe S. 345) 3,4,8-Trimethoxyphenanthren erwies. Damit war die Stellung des zweiten Phenolhydroxyls am Kohlenstoffatom 8 bewiesen, und es ergab sich, daß beim Uebergang von Kodeinon oder Thebain in Thebenin eine Wanderung der Hydroxylgruppe von 6 nach 8 stattfindet. Diese Tatsache zeigt wieder aufs deutlichste, wie äußerst labil die Morphiumalkaloide speziell gegen Säuren sind und daß darum auch die beim Apomorphin, Morphothebain und Thebenin gemachten Erfahrungen durchaus nicht ohne weiteres auf die Mutteralkaloide übertragen werden dürfen.

In gleicher Weise konnte Pschorr[1]) ferner das Aethebenin abbauen zum 3,4-Dimethoxy-8-äthoxyphenanthren. Daraus folgt, daß das Phenolhydroxyl in 4 im Thebenin, Methebenin, Aethebenin usw. beim Abbau zu den entsprechenden Thebenolderivaten den Ringschluß mit der Seitenkette vermittelt. Da dieser Ringschluß, wie bereits ausführlich erörtert wurde (S. 280), äußerst leicht erfolgt, darf man mit Bestimmtheit annehmen, daß sich die Seitenkette des Thebenins am Kohlenstoffatom 5 des Phenanthrenkernes befindet. Mit der Pyrenbildung aus Thebenol[2]) steht dies im besten Einklang.

Dem Thebenin kommt demnach folgende Struktur zu:



Die Tabelle auf S. 291 gibt den vollständigen Abbau der verschiedenen Thebenine wieder.

Den Abbau der aus Morphothebain erhaltenen Phenanthrenkarbonsäure, aus der sich die Karboxylgruppe nicht abspalten ließ, konnte Pschorr[3]) in der gleichen Weise fortsetzen, wie dies beim Apomorphin geschah.

Nach der Methode von Curtius wurde die Säure über das Azid in das entsprechende Phenanthrylamin übergeführt und aus diesem

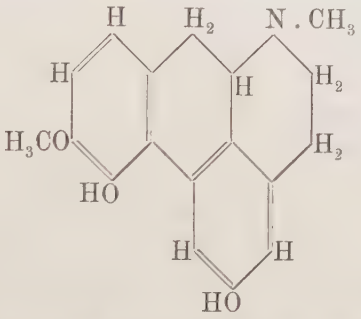
---

[1]) Ann. d. Chem. **373**, 72, 75 (1910).
[2]) Freund, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1362 (1897).
[3]) Ann. d. Chem. **373**, 52 (1910).

durch Diazotieren, Verkochen und Methylieren ein Tetramethoxyphenanthren gewonnen, in welchem Pschorr die 3,4,6,8-Verbindung vermutete.

In allerletzter Zeit gelang auch die synthetische Darstellung dieses Phenanthrenkörpers [1]) (S. 345), der sich als vollkommen identisch mit dem durch Abbau des Morphothebains erhaltenen Produkt erwies.

Damit ist die schon früher mehrere Male von Pschorr befürwortete Konstitution des Morphothebains als endgültig festgestellt zu betrachten:



Bei der Bildung des Morphothebains aus Thebain findet also keine Wanderung der Hydroxylgruppe statt, wie dies bei der Entstehung von Thebenin der Fall ist. Im Morphothebain liegt ein vollständiges Analogon des Apomorphins vor.

Tafel II (S. 292 u. 293) gibt eine Zusammenstellung der wichtigsten Abbaureaktionen der Morphiumalkaloide.

Pseudomorphin, $C_{34}H_{36}N_2O_6$.

Im Jahre 1835 erhielt Pelletier [2]) aus dem Opium ein Alkaloid, dessen Eigenschaften zwar denen des Morphins in vielen Punkten gleich waren, das sich jedoch nicht durchwegs dem Morphin analog verhielt. Hesse [3]) erhielt diese Base, die als Pseudomorphin bezeichnet wurde, in größerer Menge und in analysenreinem Zustand und ermittelte ihre Zusammensetzung als $C_{17}H_{19}NO_4$. Er erkannte in ihr ein Oxydationsprodukt des Morphins.

Polstorff [4]) erwies später, daß die gleiche Verbindung bei Behandlung einer alkalischen Morphinlösung mit schwachen Oxydations-

[1]) Pschorr, Ann. d. Chem. **382**, 50 (1911).
[2]) Ann. d. Chem. **16**, 49 (1835).
[3]) Ann. d. Chem. **141**, 87 (1867); Suppl. **8**, 267 (1871).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 86 (1880).

mitteln, wie beispielsweise Ferricyankalium, entsteht und es gelang ihm, den Vorgang bei der Oxydation klarzulegen. Unter Austritt zweier Wasserstoffatome vereinigen sich zwei Moleküle Morphin zu der Base:

$$\begin{matrix} C_{17}H_{18}NO_3 \\ | \\ C_{17}H_{18}NO_3 \end{matrix}$$

die als Oxydimorphin bezeichnet wurde.

Höchstwahrscheinlich ist auch die Isolierung des Pseudomorphins aus Opium auf diesen Oxydationsvorgang zurückzuführen, da Morphin in alkalischer Lösung auch sehr schnell mit dem Sauerstoff der Luft reagiert. Demnach wäre Pseudomorphin nicht als von vornherein unter den Opiumalkaloiden vorhanden zu betrachten, sondern es würde sich erst bei der Opiumverarbeitung bilden.

Wie an anderer Stelle[1]) bereits angeführt wurde, ist in dem leichten Zusammentritt zweier Morphiummoleküle bei der Oxydation eine der Hauptschwierigkeiten des oxydativen Abbaus dieses Alkaloides zu erblicken, da infolgedessen sehr hochmolekulare Spaltstücke resultieren, deren Reinigung und Aufklärung große experimentelle Hindernisse entgegenstehen.

Aehnliche Erscheinungen, wie die Bildung des Pseudomorphins aus Morphin, wurden an zahlreichen Phenolen beobachtet. Der Uebergang in Diphenole erfolgt im allgemeinen sehr leicht, besonders in alkalischer Lösung. Als ziemlich sicher darf angenommen werden, daß der Zusammentritt der Morphinmoleküle zum Pseudomorphin am Kohlenstoffatom 2 stattfindet, da die Parastellung und die andere Orthostellung zum Phenolhydroxyl (11 und 4) bereits besetzt sind.

Das Kodein zeigt diese Unbeständigkeit in alkalischer Lösung nicht.

Vor einigen Jahren haben die kryoskopischen Untersuchungen von Bertrand[2]) mit Sicherheit ergeben, daß dem Pseudomorphin nahezu die doppelte Molekulargröße des Morphins zukommt, womit also seine oben geäußerte Zusammensetzung ganz einwandfrei erwiesen ist.

---

[1]) Seite 266.

[2]) Compt. rend. **148**, 1681 (1909).

III. Papaveringruppe.

(Benzylisochinolingruppe.)

Papaverin, $C_{20}H_{21}NO_4$.

Das Papaverin wurde 1848 von Merck[1]) im Opium aufgefunden; er gab ihm die Zusammensetzung $C_{20}H_{21}NO_4$. Obwohl die Untersuchungen von Anderson[2]) diese Formel bestätigten, glaubte Hesse[3]) später der Base die Bruttoformel $C_{21}H_{21}NO_4$ zuerkennen zu müssen. Auch Beckett und Wright[4]) gelangten zu dem gleichen Ergebnis. Erst Goldschmiedt[5]) bewies im Jahre 1885 durch sorgfältige Analysen einer großen Anzahl von Papaverinderivaten, daß die ursprünglich von Merck aufgestellte Formel $C_{20}H_{21}NO_4$ doch richtig war.

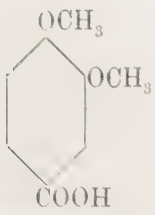
Den schönen Arbeiten Goldschmiedts ist auch die vollständige Konstitutionserforschung des Papaverins zu verdanken. Damit war es zum ersten Male gelungen, den Bau eines Opiumalkaloides vollkommen klarzulegen. Die zahlreichen Versuche zur Synthese des Papaverins wurden dagegen erst in letzter Zeit durch die Bemühungen von A. Pictet[6]) von Erfolg gekrönt.

Im großen ganzen verlief die Aufklärung des Papaverins ohne besondere, unerwartete Schwierigkeiten, wenigstens im Vergleich zu den zahlreichen Untersuchungen über die Morphiumalkaloide, die ja bis heute noch kein abschließend befriedigendes Resultat gezeitigt haben. Immerhin hat auch auf jenem Gebiet die Forschung einige Zeit hindurch Irrwege verfolgt, bis es gelang, die richtige Lösung der Frage zu finden.

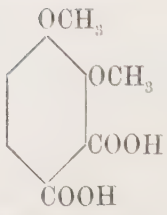
Die ersten Einblicke in die Struktur des Papaverins wurden erhalten durch Oxydation der Base mit Kaliumpermanganat[7]) in neutraler Lösung. Dabei entstanden gleichzeitig

---

[1]) Ann. d. Chem. **66**, 125 (1848).
[2]) Ann. d. Chem. **94**, 235 (1855).
[3]) Ann. d. Chem. **153**, 75 (1870); Suppl. 8, 289 (1871).
[4]) Jahresberichte **1876**, 813.
[5]) Wiener Monatshefte **6**, 667 (1885).
[6]) Siehe S. 350 dieser Monographie.
[7]) Wiener Monatshefte **6**, 372 (1885).

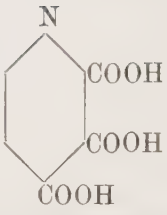


Veratrumsäure



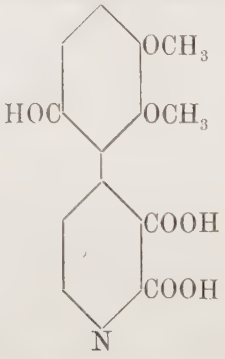
Hemipinsäure [1]

und



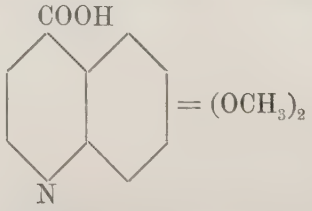
1,2,3-Pyridintrikarbonsäure

neben einer Säure $C_{16}H_{13}NO_7$, die Goldschmiedt als Papaverinsäure bezeichnete und der er vorläufig die folgende Konstitution zusprach:



Die Zusammensetzung der Säure wies auf einen noch verhältnismäßig engen Zusammenhang mit Papaverin hin, während sich die Struktur aus der sehr plausiblen Vermutung ergab, daß obige drei Säuren aus der Papaverinsäure durch weitere Oxydation entstanden seien. Zur Annahme des siebenten Sauerstoffatomes in einer Aldehydgruppe veranlaßte der Umstand, daß keine Hydroxylgruppe nachgewiesen werden konnte.

Weiter ließ sich durch geeignete Abänderung der Oxydationsbedingungen eine neue Base Papaveraldin $C_{20}H_{19}NO_5$ [2]) neben einer als Dimethoxycinchoninsäure betrachteten Säure erhalten.



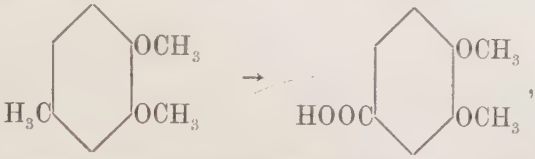
Dimethoxycinchoninsäure

[1]) Die Konstitution der Hemipinsäure war durch die Untersuchungen von Wegscheider [Wiener Monatshefte **3**, 348 (1882)] mit Sicherheit erkannt.

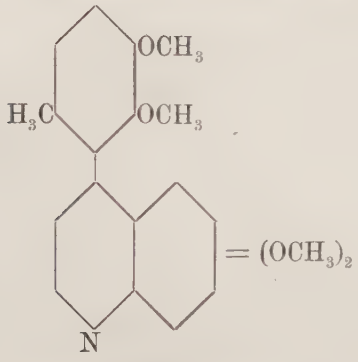
[2]) Goldschmiedt, Wiener Monatshefte **6**, 954 (1885).

Im Papaveraldin konnte die Anwesenheit einer Karbonylgruppe, im Papaverin und der Papaverinsäure nach der Zeiselschen Methode das Vorhandensein von vier bzw. zwei Methoxylen nachgewiesen werden [1]).

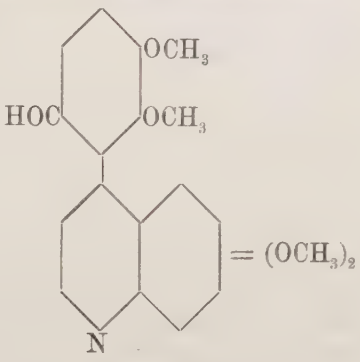
Da fernerhin bei der Kalischmelze des Papaverins Dimethylhomobrenzkatechin entstand, das durch Oxydation in Veratrumsäure (Dimethylprotokatechusäure) überging,



ergaben sich nachfolgende Bilder für Papaverin und Papaveraldin:



Papaverin



Papaveraldin

in welchen bis auf die Stellung der Methoxyle im Chinolinkern alles sicher gestellt zu sein schien.

Im Einklang mit obigen Formeln stand auch die bald darauf entdeckte Bildung einer Verbindung, die Goldschmiedt als Dimethoxychinolin betrachtete, beim Zusammenschmelzen von Papaveraldin mit Aetzkali [2]). Das gleiche „Chinolinderivat" wurde beim Erhitzen der bereits erwähnten „Dimethoxycinchoninsäure" [3]) erhalten.

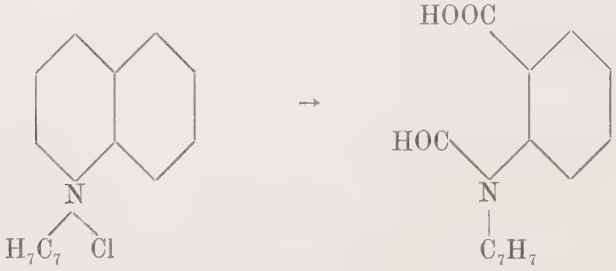
Zweifel an der Richtigkeit dieser Papaverinformel erwuchsen erst aus den Untersuchungen über die Oxydation der Papaverin-

[1]) Durch Verseifung der vier Methylgruppen des Papaverins entsteht Papaverolin. Goldschmiedt loc. cit.

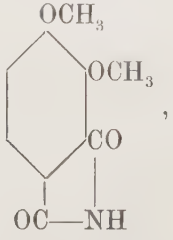
[2]) Wiener Monatshefte **7**, 485 (1886). Gleichzeitig entsteht bei dieser Reaktion Veratrumsäure.

[3]) Wiener Monatshefte **8**, 510 (1887).

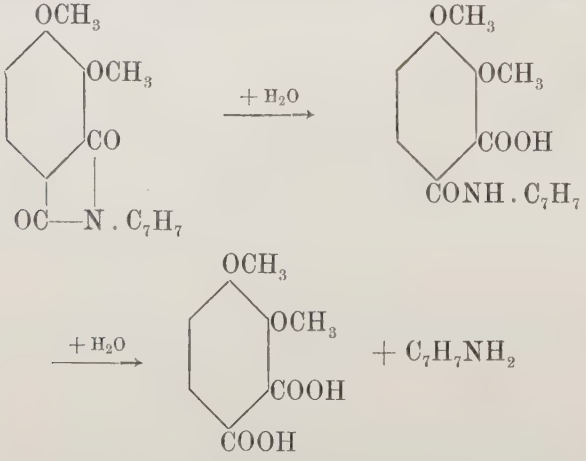
halogenalkylate. Hierbei hätten nach den Erfahrungen von Claus[1]) Derivate der Anthranilsäure entstehen müssen, ebenso wie z. B. Chinolinbenzylchlorid unter Zerstörung des Pyridinringes in Formylbenzylanthranilsäure übergeht:



Statt dessen aber entstanden Derivate des Hemipinimids:



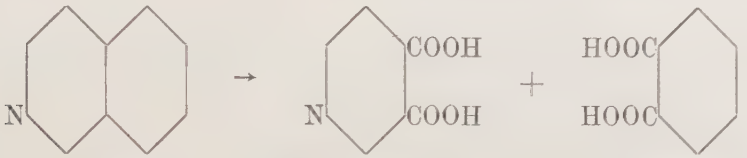
aus Papaverinbenzylchlorid beispielsweise Benzylhemipinimid, welches durch Wasseraufnahme in Benzylhemipinaminsäure und weiter in Hemipinsäure und Benzylamin überging[2]):



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 1284 (1883).
[2]) Wiener Monatshefte **9**, 327 (1888).

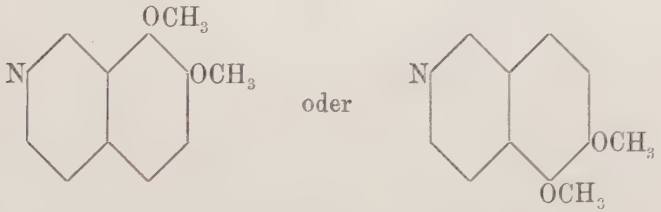
Diese Beobachtungen ließen sich aus der Auffassung des Papaverins als Chinolinderivat nicht erklären, wohl aber unter Zugrundelegung des kurze Zeit vorher von Hoogewerff und van Dorp[1]) im Steinkohlenteer aufgefundenen Isochinolins.

In der Tat gab das bereits öfters angeführte „Dimethoxychinolin" bei der Oxydation nicht Chinolinsäure, sondern Cinchomeronsäure, ebenso wie dies die genannten Entdecker für Isochinolin nachwiesen:

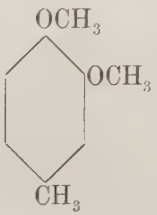


Isochinolin — Cinchomeronsäure — Phtalsäure

In dem betreffenden Spaltstück des Papaverins lag somit ein Dimethoxyisochinolin vor. Da bei der Oxydation auch Hemipinsäure[2]) sich bildete, konnten nur folgende beiden Formeln dafür in Betracht gezogen werden:



Diese Atomgruppierung ist natürlich auch im Papaverin enthalten, da Dimethoxyisochinolin sehr leicht daraus entsteht. Als stickstofffreier Bestandteil ist Dimethylhomobrenzkatechin

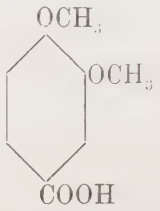


zu betrachten, welches bei milder Behandlung mit Aetzkali aus Papa-

---

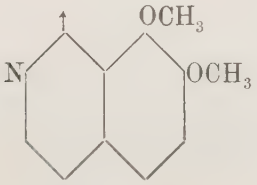
[1]) Rec. des trav. chim. d. Pays Bas **4**, 285 (1885).
[2]) Wiener Monatshefte **9**, 349 (1888).

verin erhalten wird [1]). Ueberdies liefert die Oxydation des Alkaloids ja stets beträchtliche Mengen von Veratrumsäure:

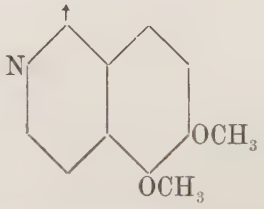


Die Frage war also nur noch, wie man sich die Zusammenknüpfung beider Teile, des Dimethoxyisochinolins und des Dimethylhomobrenzkatechins, vorzustellen hatte.

Für das Isochinolinderivat war die Antwort gegeben durch die Bildung der 1,2,3-Pyridintrikarbonsäure bei Oxydation des Papaverins. Da die Cinchomeronsäure als 3,4-Pyridindikarbonsäure erkannt war, konnte nur das Kohlenstoffatom 2 des Stickstoffringes als Haftstelle für den aromatischen Teil des Moleküls in Betracht kommen, also



oder



Für die Anlagerung des Dimethylhomobrenzkatechins mußten a priori zwei Möglichkeiten denkbar erscheinen, erstens durch Vermittlung der Methylgruppe, zweitens durch Ersatz eines Benzolwasserstoffatomes.

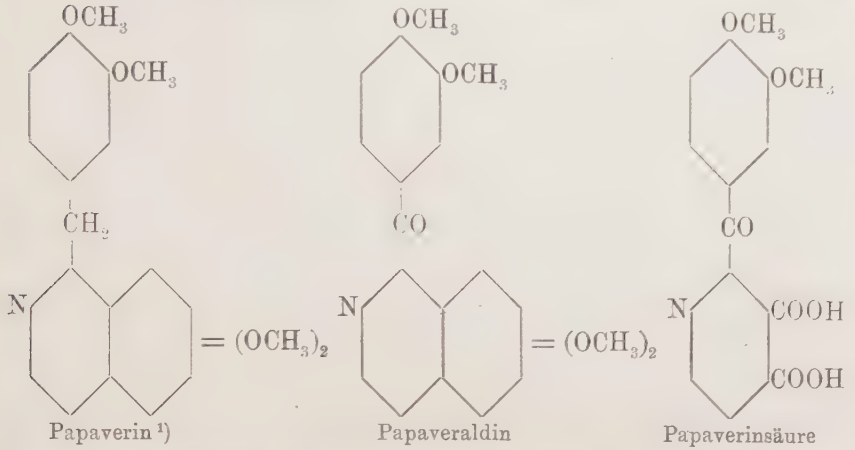
Erstere Bindungsweise ist zweifellos wahrscheinlicher, da so die gleichzeitige Bildung von Hemipinsäure und 1,2,3-Pyridintrikarbonsäure selbstverständlich wird. Auch die leichte Trennbarkeit beider Hälften des Moleküls, z. B. bei der Kalischmelze des Papaveraldins, wobei Veratrumsäure und Dimethoxyisochinolin sich bilden, erscheint in dieser Weise natürlicher.

Es ergaben sich also die folgenden Konstitutionsbilder [2]):

---

[1]) Goldschmiedt, Wiener Monatshefte **6**, 954 (1885).

[2]) Wiener Monatshefte **9**, 349 u. ff. (1888).



Die Zerlegung des Papaveraldins durch die Kalischmelze steht durchaus im Einklang mit dem Verhalten des Benzophenons und seiner Derivate unter gleichen Bedingungen[2]). Die Reaktion verläuft dabei stets im Sinne der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} + H_2O = C_6H_5 \cdot COOH + C_6H_6.$$

Die früher für Papaveraldin aufgestellte Aldehydformel verlangte auch die Existenz einer entsprechenden Karbonsäure, die aber trotz zahlreicher Bemühungen niemals erhalten werden konnte.

„Der Umstand, daß bei der Oxydation des Papaverins, bzw. Papaveraldins, die Reaktion in der Weise verläuft, daß der Kohlenstoff der Methylen-, bzw. Karbonylgruppe, zum Teil beim Benzolring, unter Bildung von Veratrumsäure, zum Teil beim Isochinolinkern, unter Entstehung der Dimethoxyisochinolinkarbonsäure[3]), bleibt, hat nichts Abnormes an sich. Ein ähnliches Verhalten ist schon häufig beobachtet worden."

Die Stellung der Methoxyle im Isochinolinring wurde erkannt durch nochmalige Untersuchung der aus Papaverin und Kaliumpermanganat erhaltenen Säure $C_{10}H_{10}O_6$. Bisher hatte Goldschmiedt

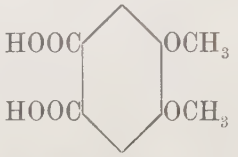
[1]) Diese Formel stimmt auch gut überein mit der optischen Inaktivität des Papaverins. Wiener Monatshefte **9**, 42 (1888).

[2]) Chancel, Ann. d. Chem. **72**, 279 (1849).

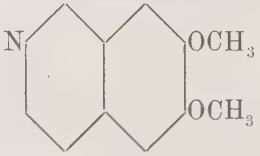
[3]) Anfänglich hatte Goldschmiedt diese Säure als Dimethoxycinchoninsäure aufgefaßt.

diese Säure für identisch gehalten mit der schon lange bekannten und von Wegscheider in ihrer Konstitution aufgeklärten Hemipinsäure. Tatsächlich zeigen beide Verbindungen, sowie auch zahlreiche Derivate, eine weitgehende Aehnlichkeit. Doch ließ sich durch genauere Untersuchung[1]) die Verschiedenheit beider Säuren mit Gewißheit feststellen. Zur Unterscheidung von der aus Narkotin entstehenden Hemipinsäure belegte Goldschmiedt die von Papaverin sich ableitende Säure mit dem Namen Metahemipinsäure.

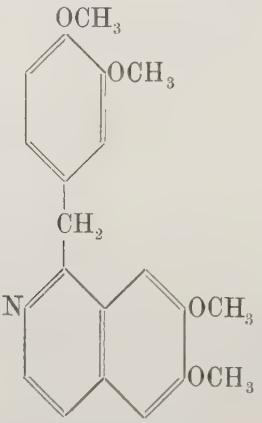
Aus der Leichtigkeit, mit der diese Verbindung ein Anhydrid und Imid bildet, und durch das Auftreten der Fluoresceinreaktion beim Erhitzen mit Resorcin, ergab sich die Orthoständigkeit beider Karboxylgruppen auch in dieser Säure. Sie konnte somit nur nach folgender Formel gebaut sein:



Daraus folgte also für das erwähnte Dimethoxyisochinolin gerade die Struktur, die bisher als ausgeschlossen betrachtet worden war:



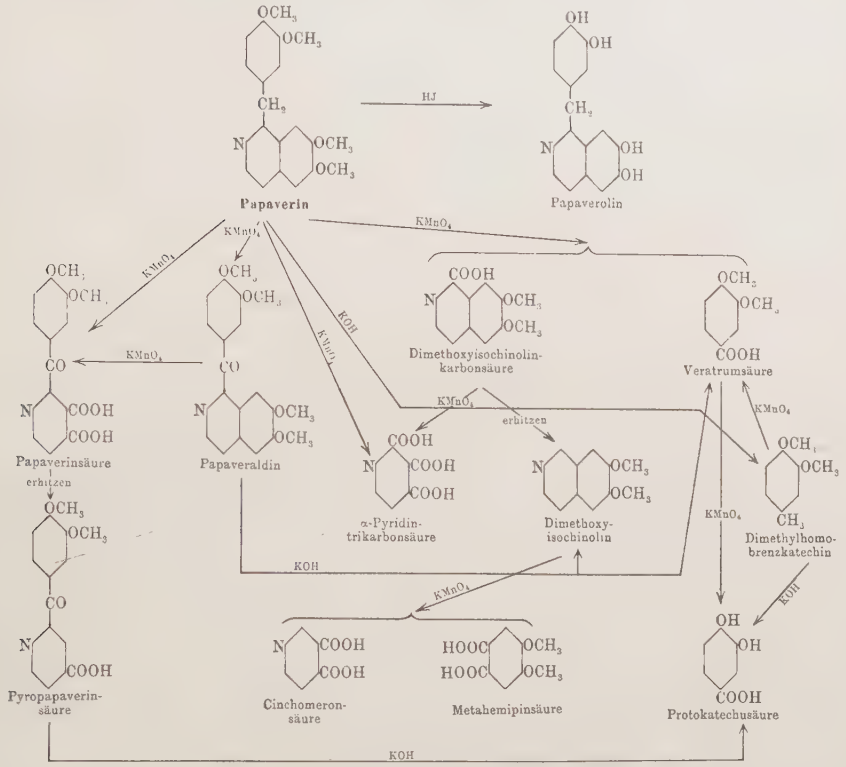
Und auch für Papaverin war damit der Konstitutionsbeweis in durchaus einwandfreier Weise erbracht:



[1]) Wiener Monatshefte **9**, 762, 778 (1888).

Tafel III.

Abbau des Papaverins.



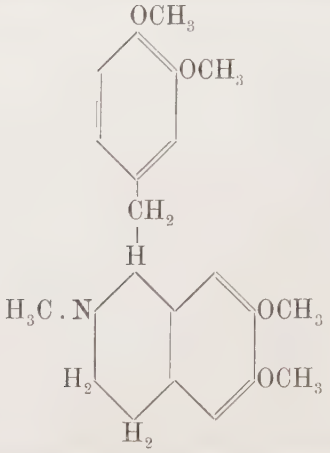
Laudanosin, $C_{21}H_{27}NO_4$.

Im Laudanosin, welches 1871 von Hesse[1]) entdeckt wurde und das im Opium nur in sehr geringer Menge enthalten ist, liegt der Methyläther des von Goldschmiedt[2]) durch Reduktion des Papaverins mit Zink und Salzsäure dargestellten Tetrahydropapaverins vor. Dementsprechend gelang es Pictet und Athanasescu[3]) durch Reduktion von Papaverinchlormethylat das N-Methyltetrahydropapaverin zu gewinnen, das nach der Zerlegung in seine optischen Antipoden mit Hilfe der chinasauren Salze eine Verbindung lieferte, die in jeder Richtung durchaus identisch war mit dem natürlichen, rechtsdrehenden Laudanosin.

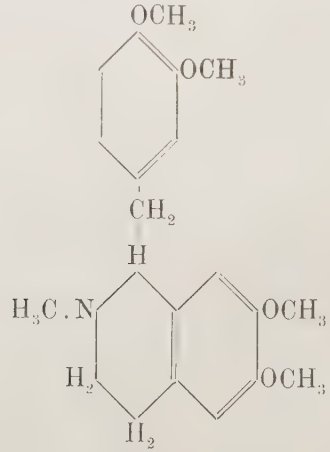
---

[1]) Ann. d. Chem. Suppl. **8**, 281 (1872).
[2]) Wiener Monatshefte **7**, 485 (1886).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2346 (1900).

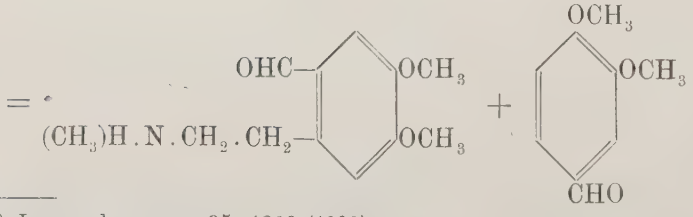
Demnach entspricht die Konstitution des Alkaloids nachfolgender Formel:



Vor einigen Jahren konnte Pyman[1]) zeigen, daß sich Laudanosin durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure in gleicher Weise aufspalten läßt, wie dies bei Narkotin und Hydrastin (S. 308) der Fall ist. Dabei entstehen 4,5-Dimethoxy-2-β-methylaminoäthylbenzaldehyd und Veratrumaldehyd nach folgendem Schema:



Laudanosin



[1]) Journ. chem. soc. **95**, 1266 (1909).

Für die Chemie des Opiums hat das Laudanosin deshalb besonderes Interesse, da es durch die Arbeiten von Pictet und seinen Schülern vor einiger Zeit auf synthetischem Wege erhalten wurde, womit die erste Synthese eines Opiumalkaloides gelungen war.

Dem Laudanosin nahe verwandt ist das Laudanin, $C_{20}H_{25}NO_4$, welches an Stelle einer Methoxylgruppe nur ein Phenolhydroxyl trägt. Wahrscheinlich liegt dieser Unterschied im Benzolring, da Laudanin bei der Oxydation auch Metahemipinsäure liefert[1]).

Narkotin, $C_{22}H_{23}NO_7$.

1. Spaltung der Base in einen stickstofffreien und einen stickstoffhaltigen Teil.

Das Narkotin, früher auch Opianin genannt, gehört ebenso wie das Morphin zu den längst bekannten unter den Alkaloiden. Schon Derosne hatte es 1803 in unreinem Zustand in Händen, ohne aber seine Natur als eine eigentümliche Pflanzenbase zu erkennen. Im Jahre 1817 gelang es Robiquet, das Narkotin von Morphin zu trennen und näher zu charakterisieren[2]). Während langer Zeit wurde ihm dann die empirische Zusammensetzung $C_{23}H_{25}NO_7$ zugeteilt, bis Matthiessen und Foster[3]) seine richtige Formel, $C_{22}H_{23}NO_7$, ermittelten.

Die älteren Untersuchungen über die chemische Natur des Narkotins wurden namentlich von Wöhler und Blyth ausgeführt; später haben sich Matthiessen, Foster und Wright, sowie Vongerichten und Roser mit der Erforschung dieser Base eingehend beschäftigt. Dem letzteren ist schließlich die endgültige Aufklärung der Konstitution hauptsächlich zu verdanken.

Wenngleich nun auch beim Narkotin und den ihm in struktureller Beziehung nahe stehenden Alkaloiden nicht gerade von einem sehr einfachen Bau des Moleküls gesprochen werden kann, so hatte doch, wenigstens im Vergleich zu den äußerst labilen Morphiumalkaloiden, die Konstitutionserforschung hier keine außergewöhnlichen Hindernisse zu überwinden. Im allgemeinen gelang es auf einfachen Wegen, die betreffenden Basen in einige Bestandteile (meistens zwei, einen stickstoff-

---

[1]) Goldschmiedt, Wiener Monatshefte **13**, 691 u. ff. (1892).

[2]) Journ. Pharm. **17**, 67 (1817).

[3]) Ann. d. Chem. Suppl. **1**, 330 (1862); **2**, 377 (1863).

freien und einen stickstoffhaltigen Teil) zu zerlegen, die dann weiter durch oxydativen Abbau, mitunter auch kombiniert mit der Hofmannschen Abbaumethode durch erschöpfende Methylierung, in ihrer Zusammensetzung aufgeklärt werden konnten.

Beim Erhitzen mit Halogenwasserstoffsäuren erleidet das Narkotin, wie ja auch Papaverin, eine Zersetzung unter Abspaltung von Methylgruppen. Matthiessen und Wright[1]), die diese Reaktion näher studierten, haben nachgewiesen, daß im Narkotin drei Methoxylgruppen enthalten sind, welche unter den erwähnten Umständen verseift werden. Dabei lassen sich drei neue Produkte isolieren. Aus dem Narkotin,

$$C_{19}H_{14}NO_4(OCH_3)_3,$$

entsteht zuerst Dimethylnornarkotin,

$$C_{19}H_{14}NO_4(OCH_3)_2OH,$$

daraus Methylnornarkotin,

$$C_{19}H_{14}NO_4(OCH_3)(OH)_2,$$

und zuletzt resultiert Nornarkotin,

$$C_{19}H_{14}NO_4(OH)_3.$$

Weiter unterliegt das Alkaloid leicht einer tieferen Spaltung, welche, je nachdem sie nur durch Erhitzen mit Wasser auf 140° (oder auch mit verdünnter Schwefelsäure oder Barytwasser) oder dagegen bei Anwesenheit eines Oxydations- oder Reduktionsmittels stattfindet, zu verschiedenen Verbindungen führt. In ersterem Falle geht das Narkotin unter Wasseraufnahme in Mekonin und Kotarnin über[2]):

$$\underset{\text{Narkotin}}{C_{22}H_{23}NO_7} + H_2O = \underset{\text{Mekonin}}{C_{10}H_{10}O_4} + \underset{\text{Kotarnin}}{C_{12}H_{15}NO_4}$$

Durch Oxydationsmittel dagegen, wie Salpetersäure oder Braunstein und Schwefelsäure, findet, wie bereits Wöhler beobachtete, Spaltung in Opiansäure und Kotarnin statt[3]):

$$\underset{\text{Narkotin}}{C_{22}H_{23}NO_7} + H_2O + O = \underset{\text{Opiansäure}}{C_{10}H_{10}O_5} + \underset{\text{Kotarnin}}{C_{12}H_{15}NO_4}$$

Behandelt man drittens das Alkaloid mit reduzierenden Mitteln, wie Zink und Schwefelsäure, so erhält man Mekonin und Hydrokotarnin[4]):

---

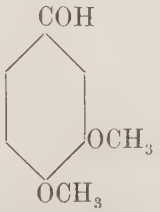
[1]) Ann. d. Chem. Suppl. **7**, 62 (1870); Proc. of the Royal Soc. **17**, 340 (1870).
[2]) Matthiessen und Wright, Ann. d. Chem. Suppl. **7**, 62 (1870).
[3]) Ann. d. Chem. **50**, 19 (1844); **86**, 193 (1853).
[4]) Matthiessen und Wright loc. cit.

$$\underset{\text{Narkotin}}{C_{22}H_{23}NO_7} + H_2 = \underset{\text{Mekonin}}{C_{10}H_{10}O_4} + \underset{\text{Hydrokotarnin}}{C_{12}H_{15}NO_3}$$

Mekonin ist ein Reduktionsprodukt der Opiansäure, aus welcher es bei Einwirkung von naszierendem Wasserstoff leicht entsteht[1]). Bei Oxydation mit Chromsäure liefert die Opiansäure eine neue Säure, die Hemipinsäure[2]), $C_{10}H_{10}O_6$. In dieser Verbindung liegt ein Derivat der Phtalsäure vor; es ist eine zweibasische Säure, wie bereits Anderson fand und später Matthiessen und Wright bestätigten. Daß die beiden Karboxylgruppen sich in Orthostellung zueinander befinden, ergab sich aus der leichten Bildung des Hemipinsäureanhydrids beim Erwärmen der Hemipinsäure.

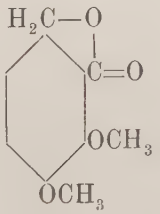
Die weiteren Einzelheiten über die Konstitution der Opiansäure, des Mekonins und der Hemipinsäure wurden durch mehrere Untersuchungen erbracht, unter denen die nachfolgenden zu den interessantesten gehören:

1. Bei der Destillation des opiansauren Natriums mit Natronkalk entsteht Vanillinmethyläther infolge Abspaltung einer Karboxylgruppe[3]):



Vanillinmethyläther

2. Auf synthetischem Wege konnte Fritsch[4]) das Mekonin darstellen und für dieses die Konstitution des 3,4-Dimethoxyphtalids beweisen (siehe auch S. 354):

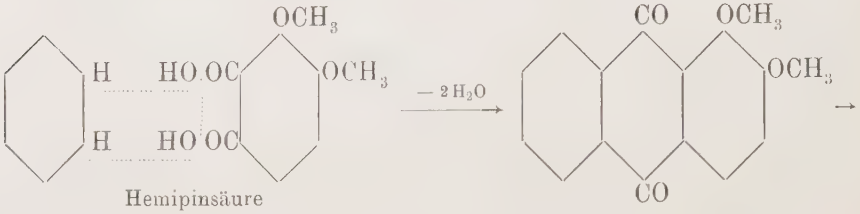


Mekonin

---

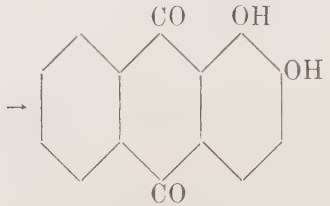
[1]) Matthiessen und Wright loc. cit.
[2]) Matthiessen und Wright loc. cit.
[3]) Beckett und Wright, Jahresberichte **1876**, 808.
[4]) Ann. d. Chem. **301**, 352 (1898).

3. Bei Einwirkung von Hemipinsäure auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erhielt Lagodzinski[1]) eine Verbindung, die durch konzentrierte Schwefelsäure in Alizarin verwandelt wurde. Damit ergab sich eine schöne Bestätigung für die Auffassung der Hemipinsäure als 3,4-Dimethoxyphtalsäure[2]):



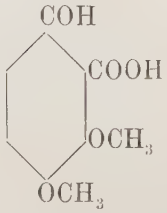
Hemipinsäure

1,2-Dimethoxyanthrachinon



Alizarin

Es zeigt sich also, daß die Opiansäure folgendermaßen zusammengesetzt ist:



Sie steht infolge ihrer Aldehydeigenschaften zwischen dem entsprechenden Alkohol (bzw. Lakton), dem Mekonin, und der dazu gehörigen Säure, der Hemipinsäure. Im besten Einklang damit befindet sich die Beobachtung, daß Opiansäure beim Erwärmen mit Aetzkali in Mekonin und Hemipinsäure übergeht[3]), analog der Umwandlung, die beim Benzaldehyd zu Benzylalkohol und Benzoesäure führt.

Wie wir gesehen haben, setzt sich Narkotin zusammen aus Opiansäure und Hydrokotarnin. Hinsichtlich der Konstitution dieser letzteren

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 1427 (1895).
[2]) Wegscheider, Wiener Monatshefte **3**, 348 (1882).
[3]) Matthiessen und Wright, Ann. d. Chem. Suppl. **7**, 62 (1870).

Verbindung haben die Untersuchungen Rosers über Kotarnin eine befriedigende Aufklärung erbracht.

2. Abbau des Kotarnins.

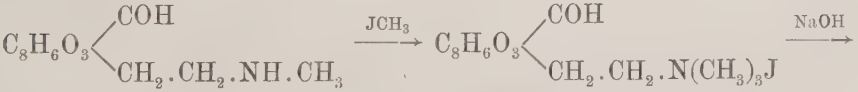
Roser zeigte in erster Linie, daß die frühere Auffassung des Kotarnins als $C_{12}H_{13}NO_3 . H_2O$ nicht richtig ist, sondern daß das Wasser als Konstitutions- und nicht als Kristallwasser zu betrachten ist. Ferner ergab der Hofmannsche Abbau, daß im Kotarnin eine sekundäre Base vorliegt. Beim Behandeln mit Jodmethyl treten zwei Methylgruppen in das Molekül ein, und es bildet sich Kotarnmethinmethyljodid[1]), welches beim Erwärmen mit Natronlauge in Trimethylamin und Kotarnon, $C_{11}H_{10}O_4$, gespalten wird. Daraus folgt, daß bereits im Kotarnin eine Methylgruppe am Stickstoff haftet, wie auch früher schon Vongerichten[2]) erwiesen hatte.

Im Kotarnin, also auch im Kotarnon, mußte ein Sauerstoffatom als Methoxylgruppe angenommen werden, wie aus der Bildung von Kotarnaminsäure und dem Vergleich mit dem sonst ganz analog beschaffenen Hydrastinin (Abbauprodukt des Hydrastins)[3]) hervorging.

Die Kotarnaminsäure, $C_{11}H_{13}NO_4$, entsteht beim Erhitzen von Kotarnin mit Salzsäure unter Abspaltung einer Methylgruppe. Da die Verbindung eine freie Hydroxylgruppe enthält, ist sie leicht in Alkali löslich. Bei ihrer Oxydation entsteht Apophyllensäure (siehe weiter unten)[4]).

Ferner ließ sich der Nachweis erbringen, daß im Kotarnin und im Kotarnon eine Aldehydgruppe vorhanden ist. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhielt Roser aus Kotarnon die zweibasische Kotarnsäure, $C_{10}H_8O_7$.

Diese Resultate leiteten nun vorerst zu folgenden Formelbildern[5]):



Kotarnin — Kotarnmethinjodmethylat

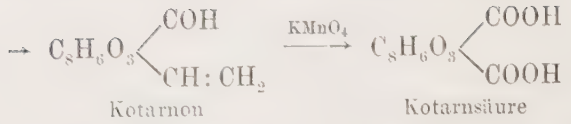
[1]) Roser, Ann. d. Chem. **249**, 156 (1889).

[2]) Ann. d. Chem. **210**, 85 (1881).

[3]) Freund und Will, Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 2800 (1886); **20**, 28 (1887).

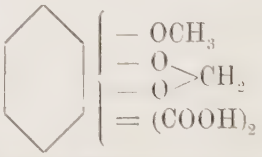
[4]) Matthiessen und Foster, Ann. d. Chem. Suppl. **2**, 379 (1863); Vongerichten, Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 310 (1881).

[5]) Roser, Ann. d. Chem. **249**, 168 (1888).

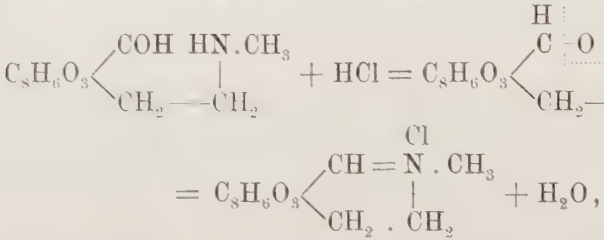


Kotarnon Kotarnsäure

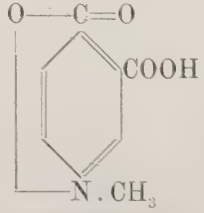
In der Kotarnsäure erblickte Roser ein Derivat der Phtalsäure, da sie wie diese (und wie z. B. auch Hemipinsäure) leicht ein Anhydrid bildet. In Anbetracht der Anwesenheit einer Methoxylgruppe im Kotarnin und bei Annahme eines Benzolkernes (was allerdings damals noch zu beweisen war), stellte Roser dann folgende Formel für Kotarnsäure auf:



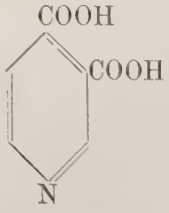
Auf das Vorhandensein einer Methylendioxylgruppe wies auch die Bildung der Tarkoninsäuren (siehe S. 322). Die Salzbildung des Kotarnins deutete er durch Annahme eines Ringschlusses:



also ganz ähnlich, wie die Bildung von Chinolin aus Aminozimtaldehyd. Die leichte Rückbildung des Kotarnins aus seinen Salzen erschien nach dieser Formulierung allerdings analogielos, war aber kein unbedingter Beweis gegen die Richtigkeit der Hypothese. Eine starke Stütze dagegen fand diese in dem von Wöhler[1]) entdeckten Uebergang der Kotarninsalze durch Oxydation in Apophyllensäure,



Apophyllensäure

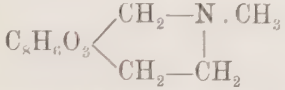


Cinchomeronsäure

[1]) Ann. d. Chem. **50**, 1 u. ff. (1844).

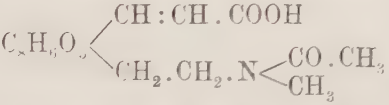
deren Konstitution als Methylbetain der Cinchomeronsäure durch Vongerichten[1]) festgestellt und durch Roser[2]) auf synthetischem Wege bestätigt wurde.

Dem Hydrokotarnin, $C_{12}H_{15}NO_3$, schrieb Roser die Zusammensetzung

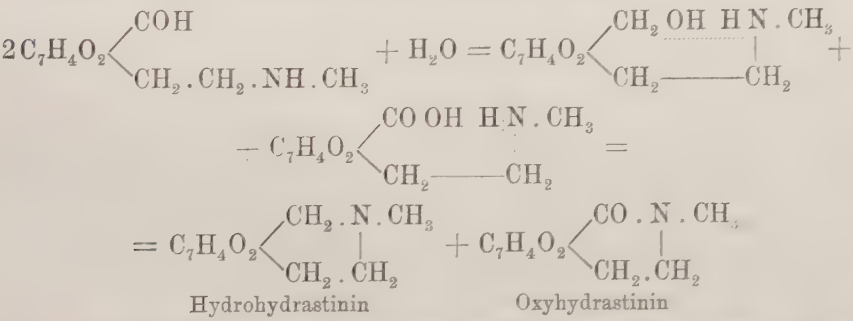


zu. Demnach entstünde es aus Kotarnin durch Reduktion der Aldehydgruppe zur primären Alkoholgruppe und Ringbildung infolge des Austrittes von einem Molekül Wasser.

Auch die von Bowman[3]) beobachtete Reaktion des Kotarnins beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid wurde durch die obigen Interpretationen verständlich und übersichtlich. Bei ihr findet zuerst Acetylierung des Kotarnins am Stickstoff und dann eine Perkinsche Zimtsäuresynthese statt. So entsteht die Acetylkotarninessigsäure:



Die schönste Bestätigung seiner Ansichten aber erblickte Roser in der von Freund und Will[4]) beobachteten Umwandlung des Hydrastinins (= Norkotarnins) unter dem Einfluß von Alkali in Hydrohydrastinin und Oxyhydrastinin, welche nach Rosers Auffassung nach folgendem Schema vor sich geht:



Hydrohydrastinin Oxyhydrastinin

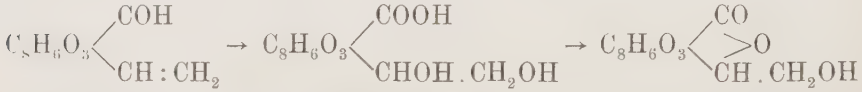
Diese Reaktion, welche ebenso verläuft, wie die bekannte Umwandlung von Benzaldehyd in Benzylalkohol und Benzoesäure, zeigte

[1]) Ann. d. Chem. **210**, 80 (1881).
[2]) Ann. d. Chem. **234**, 116 (1886).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 2431 (1887).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 2404 (1887).

aufs deutlichste die Natur des Hydrastinins, und damit auch des Kotarnins, als aromatische Aldehyde.

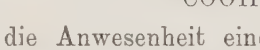
Immerhin konnten die obigen Darlegungen Rosers anfänglich nur als geistreiche theoretische Spekulationen betrachtet werden; es fehlten ihnen noch in zahlreichen Punkten die exakten experimentellen Beweise. Doch auch diese wurden bald darauf in mannigfacher Hinsicht erbracht und dadurch der zweifellose Beweis für die Richtigkeit der Roserschen Auffassung des Kotarnins und Hydrokotarnins geliefert.

In Uebereinstimmung mit der Auffassung des Kotarnins als sekundäre Base konnte Roser zeigen, daß die Verbindung mit Benzoylchlorid reagiert. Auch das Benzoylkotarnin zeigt noch Aldehydeigenschaften; es reagiert mit Hydroxylamin unter Bildung eines Oxims, ebenso wie Kotarnin in diesem Falle das Kotarninoxim bildet[1]). Ferner erhielt Roser durch vorsichtige Oxydation des Kotarnins die entsprechende Dioxykarbonsäure, bzw. das Lakton:



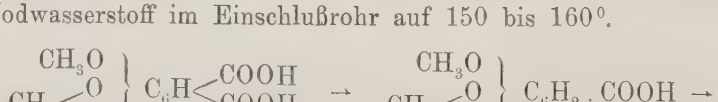
Kotarnon — Kotarnlaktonsäure — Kotarnlakton

Die Salze dieser neuen Verbindung leiten sich von dem hydrolysierten Zwischenprodukt, der Kotarnlaktonsäure, ab. Durch Oxydation des Kotarnlaktons bildet sich selbstverständlich die Kotarnsäure:



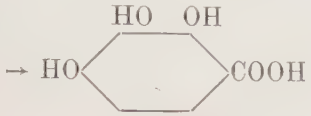
Weiter konnte die Anwesenheit einer Methoxylgruppe in der Kotarnsäure nach der Zeiselschen Methode mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Von größter Wichtigkeit aber für die Konstitutionsbeurteilung der Kotarnsäure war die Ueberführbarkeit derselben in Methylmethylengallussäure (beim Erhitzen mit Salzsäure unter geeigneten Bedingungen) und weiter in Gallussäure[2]). Letztere Umwandlung gelang durch längeres Erhitzen der Kotarnsäure mit Phosphor und Jodwasserstoff im Einschlußrohr auf 150 bis 160°.



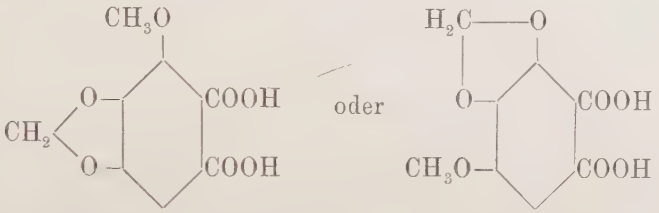
Kotarnsäure — Methylmethylengallussäure

[1]) Ann. d. Chem. **254**, 334 (1889).
[2]) Ann. d. Chem. **254**, 346 (1889).



Gallussäure

Demnach erschien die Kotarnsäure als Methylmethylengallokarbonsäure und es kamen für sie nur mehr zwei mögliche Formeln in Betracht:



Die Konstitution des Kotarnins, die früher nur aus den genetischen Beziehungen der Base zum Kotarnon und der Kotarnsäure abgeleitet worden war, fand hiermit ihre Bestätigung. Von weiterem Interesse waren dann noch die Bildung des Hydrokotarnins bei Einwirkung von Alkali auf Kotarnin, analog der oben erwähnten Umwandlung des Hydrastinins mit Alkali (das aus Kotarnin neben Hydrokotarnin zu erwartende Oxykotarnin ließ sicht nicht isolieren), sowie auch die Reaktion des Kotarnmethinmethylchlorids mit Hydroxylamin.

An Stelle des entsprechenden Oxims bildete sich hier eine Verbindung, die Roser als das Nitril des Kotarnmethinmethylchlorids bezeichnete und der er folgenden Bau zuschrieb:

$$C_8H_6O_3{<}\begin{matrix}CN\\CH_2\,.\,CH_2\,.\,N(CH_3)_3Cl\end{matrix}$$

Welche Reaktionsbedingungen hierbei das Nitril entstehen lassen, war nicht zu sagen. Doch konnte nur ein Aldehyd in dieser Weise reagieren. Beim Behandeln mit Alkali liefert dieses Nitril unter Abspaltung von Chlorwasserstoff Trimethylamin und Kotarnonnitril[1]):

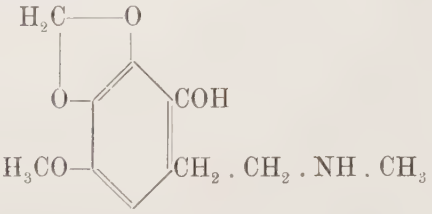
$$C_8H_6O_3{<}\begin{matrix}CN\\CH:CH_2\end{matrix}$$

Durch Isolierung eines Dibromadditionsproduktes konnte in dieser Verbindung die Anwesenheit einer Vinylgruppe erwiesen werden, was beim Kotarnon nicht gelungen war.

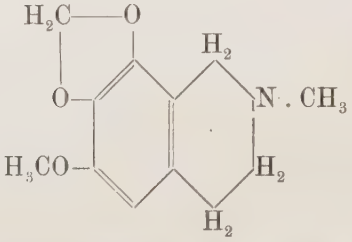
[1]) Ann. d. Chem. **254**, 339 (1889).

Soweit herrschte also über den Bau des Kotarnins völlige Klarheit. Nur die Verteilung der Methylendioxylgruppe und des Methoxyls im Molekül stand noch nicht fest.

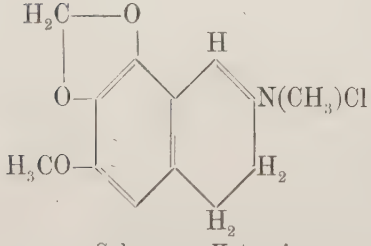
Auf Grund von Beobachtungen, die Roser bei der Bildung des Bromtarkonins (siehe dort) gemacht hatte, entschied er sich für die Annahme des Methoxyls im Kotarnin in Parastellung zur Aldehydgruppe, was zu folgender Formel für Kotarnin führte:



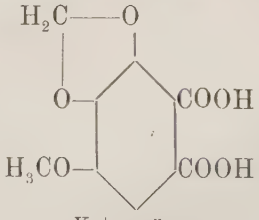
Hydrokotarnin wäre demnach:



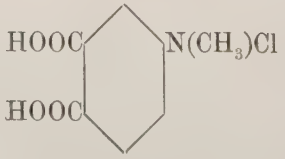
In vollster Uebereinstimmung mit dieser Auffassung des Kotarnins und Hydrokotarnins stehen die Bildung von Kotarnsäure und Apophyllensäure bei der Oxydation des salzsauren Kotarnins:



Salzsaures Kotarnin

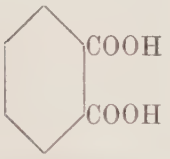


Kotarnsäure

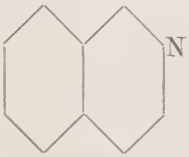


Chlorhydrat der Apophyllensäure

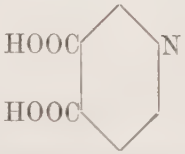
Kotarnsäure und Apophyllensäure befinden sich demnach zu den Kotarninsalzen (und zum Hydrokotarnin) in ähnlicher Beziehung, wie Phthalsäure und Cinchomeronsäure zum Isochinolin:



Phthalsäure

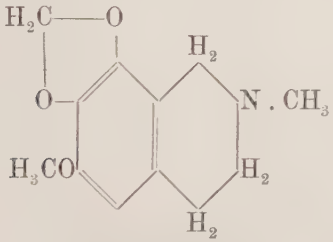


Isochinolin

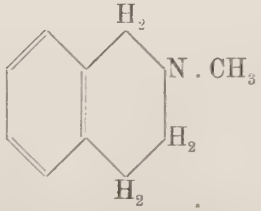


Cinchomeronsäure

Die obige Formel für Hydrokotarnin wird auch noch gestützt durch die Beobachtung Rosers[1]), daß die Spaltungen der Ammoniumbasen von Hydrokotarnin und N-Methyltetrahydroisochinolin durchaus analog verlaufen, wie ja die Annahme einer gleichartigen Konstitution es auch verlangt:



Hydrokotarnin

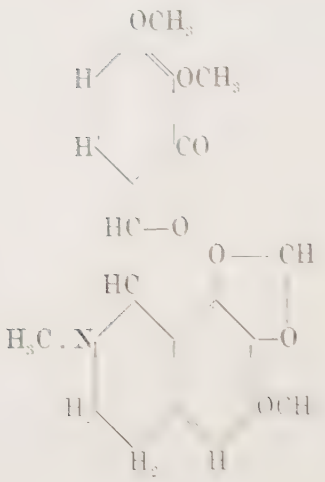


N-Methyltetrahydroisochinolin

„Im Narkotin sind die Reste der Opiansäure und des Hydrokotarnins enthalten, und zwar werden dieselben nicht durch eines der sieben Sauerstoffatome zusammengehalten, denn von diesen sind fünf an Alkylen, nämlich drei an Methyl und zwei an Methylen, die beiden übrigen aber in einer Laktongruppe[2]) gebunden. Die Valenzen des Stickstoffs sind innerhalb des Pyridinringes und zur Bindung von Methyl verwertet. Dann müssen es also Kohlenstoffatome sein, welche die beiden Reste verknüpfen, und es kann keinem Zweifel unterliegen, daß es diejenigen Kohlenstoffatome sind, welche bei der Oxydation des Narkotins den Sauerstoff aufnehmen, d. h. die Kohlenstoffatome, die in der Opiansäure und dem Kotarnin die Aldehydgruppen bilden." Danach käme dem Narkotin folgende Formel zu:

---

[1]) Ann. d. Chem. **272**, 221 (1892).
[2]) Wöhler, Ann. d. Chem. **50**, 25 (1844).



Das Narkotin ist demnach sehr nahe verwandt mit Papaverin und wie dieses aufzufassen als Derivat des Benzylisochinolins.

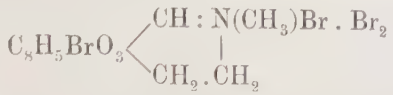
Die Zerlegungen des Narkotins in einen stickstoffhaltigen und einen stickstofffreien Teil gehen meist unter Aufspaltung der Laktonbindung vor sich.

3. Erforschung der Tarkoninverbindungen.

Wenngleich Roser mit seiner ersten Narkotinformel eine Erklärung für die Konstitution dieses Alkaloids gegeben hatte, die allen bis dahin bekannten Tatsachen gerecht wurde, so zeigte es sich doch im Laufe weiterer Forschung notwendig, an diesem Bild noch kleine Aenderungen hinsichtlich der Verteilung der Substituenten im Hydrokotarninrest vorzunehmen. Eine große Rolle bei diesen Untersuchungen spielten die bereits einige Male erwähnten Tarkoninverbindungen.

Als Tarkoninverbindungen bezeichnet man eine größere Reihe eigentümlicher, gefärbter Körper, die als Umwandlungsprodukte der Kotarninverbindungen zu betrachten sind. Sie wurden zuerst von Wright und Jörgensen erhalten und später von Vongerichten und Roser näher untersucht.

Gießt man eine verdünnte salzsaure Lösung von Kotarnin in überschüssiges Bromwasser, so fällt sofort ein gelber Niederschlag von bromwasserstoffsaurem Bromkotarninsuperbromid aus:

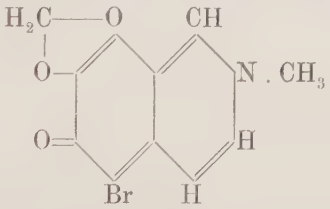


Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff läßt sich aus dieser Verbindung Bromkotarnin gewinnen.

Erhitzt man dagegen das Superbromid auf 190—200°, so entsteht Bromtarkonin (besser Methylbromtarkonin zu nennen; siehe S. 322):

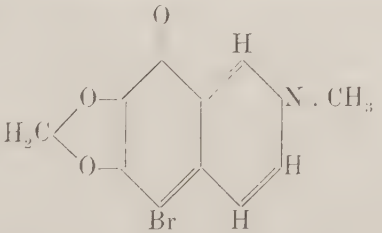
$$C_{12}H_{13}BrNO_3Br \cdot Br_2 = C_{11}H_8NO_3Br + CH_3Br + 2HBr$$

Offenbar tritt dabei ein an Stickstoff gebundenes Bromatom mit der Methylgruppe des Methoxyls aus. Das farblose Bromkotarnin geht dabei in das gefärbte Bromtarkonin über, für welches Roser glaubte, eine parachinoide Struktur annehmen zu müssen[1]):



Diese Annahme hinsichtlich des Bromtarkonins führte zu der bereits angeführten Verteilung der Methoxyl- und Methylendioxylgruppen im Kotarnin und weiter zu obiger Narkotinformel.

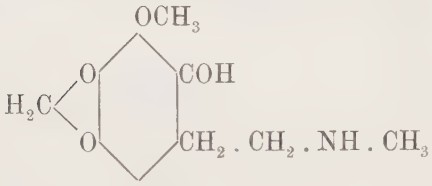
„Später aber fand Roser[2]), daß in der Methylbromtarkoninsäure (siehe S. 322) ein Sauerstoffatom, das der Methylendioxylgruppe entstammt, in die gleiche Beziehung zu dem der Aldehydgruppe des Kotarnins angehörigen Kohlenstoffatom tritt, und daß es also mindestens zwei Stellungen im Benzolring gibt, welche die Tarkoninbildung zu vermitteln vermögen. Unter diesen Umständen mußte auch die Möglichkeit einer orthochinoiden Konstitution des Bromtarkonins erwogen werden“:



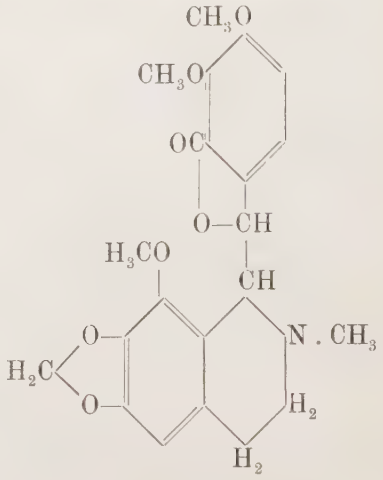
[1]) Ann. d. Chem. **254**, 355 (1889).

[2]) Roscoe-Schorlemmers Lehrbuch der organischen Chemie von J. W. Brühl. Sechster Teil (1901), S. 315. Privatmitteilung von Roser.

Diese Formel erschien Roser als die wahrscheinlichere. Damit ergaben sich für Kotarnin und Narkotin folgende Formulierungen:

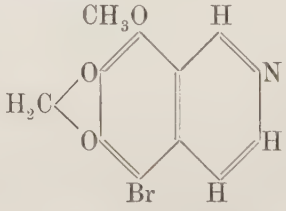


Kotarnin

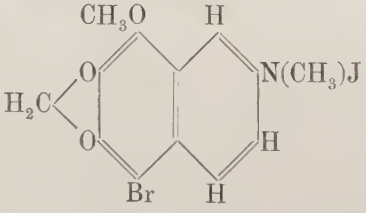


Narkotin

Doch mußte die Auffassung des Bromtarkonins als chinoide Verbindung fallen, als Roser und Heimann [1]) fanden, daß das Additionsprodukt von Bromtarkonin und Jodmethyl identisch ist mit der Verbindung, die aus Methoxymethylendioxybromisochinolin

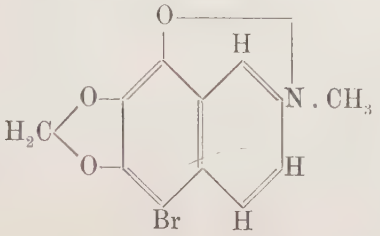


und Jodmethyl entsteht. Roser hatte bereits für das Additionsprodukt von Jodmethyl an Bromtarkonin folgende Formel aufgestellt [2]):

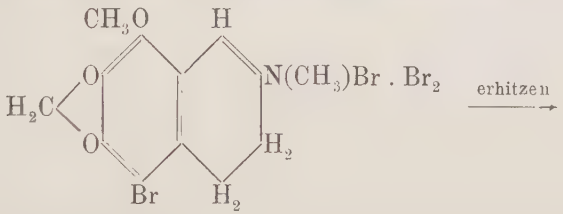


[1]) Heimann, Dissertation. Marburg (1892).
[2]) Ann. d. Chem. **254**, 359 (1889).

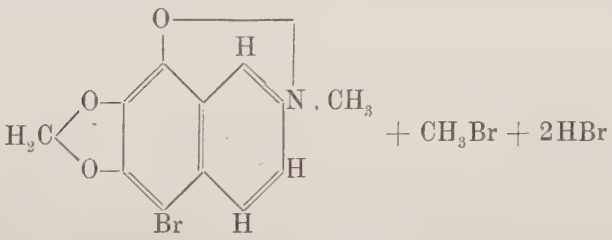
Durch die neue Entstehungsweise war die Richtigkeit dieser Annahme bewiesen. Gleichzeitig aber erschien das Bromtarkonin als inneres Ammoniumsalz, analog den von Claus dargestellten Anhydriden von Oxyisochinolinalkylhydroxyden, mit denen es große Aehnlichkeit aufweist. Für Bromtarkonin ergab sich somit die Formel:



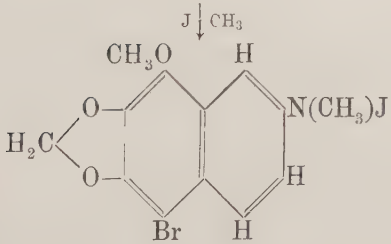
Diese läßt sowohl die Bildung des Bromtarkonins aus Bromkotarninsuperbromid, als auch die Umwandlung in Methoxymethylendioxybromisochinolinjodmethylat verständlich erscheinen [1]):



Bromkotarninsuperbromid

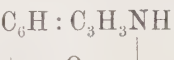


Bromtarkonin



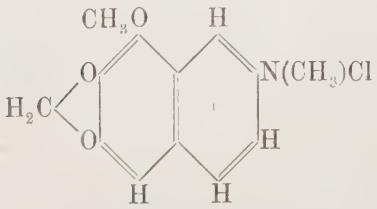
[1]) Roscoe-Schorlemmers Lehrbuch der organischen Chemie von J. W. Brühl. Sechster Teil (1901), S. 315. Privatmitteilung von Roser.

„Da auch solche Tarkoninverbindungen bekannt sind, die Aethyl anstatt Methyl am Stickstoff tragen, bezeichnet man das obenerwähnte Bromtarkonin besser als Methylbromtarkonin, wobei man sich unter Tarkonin die nicht bekannte sekundäre Base

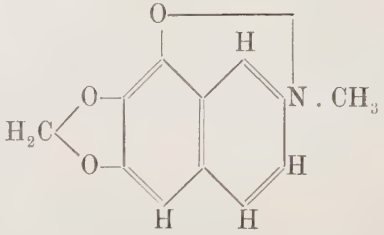


vorzustellen hat."

Von weiterem Interesse ist dann die dem Methylbromtarkonin zugrunde liegende Base Methyltarkonin, die zum sog. „Tarkoninmethylchlorid" in gleicher Beziehung steht, wie Methylbromtarkonin zu seinem Chlor- oder Jodmethyladditionsprodukt:

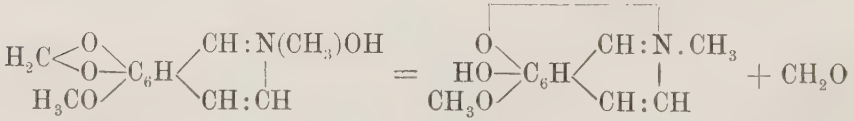


„Tarkoninmethylchlorid" oder Methoxymethylendioxyisochinolinchlormethylat

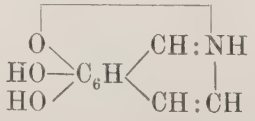


Methyltarkonin

Wie Vongerichten zuerst auffand, spalten die Ammoniumbasen, welche aus den ursprünglich als „Tarkoninhalogenalkylate" bezeichneten Verbindungen erhalten werden, beim Kochen mit Wasser oder noch leichter mit Bariumhydroxyd infolge Verseifung der Methylendioxylgruppe Formaldehyd ab und gehen in die sog. Tarkoninsäuren über[1]):



Die Tarkoninsäuren sind Phenole und können als partiell alkylierte Derivate des hypothetischen Tarkonols

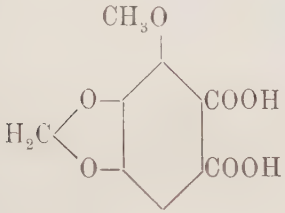


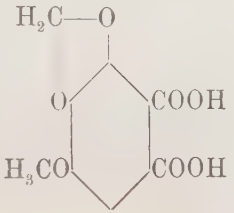
aufgefaßt werden.

[1]) Roser, Ann. d. Chem. **212**, 174 (1882).

4. Abbau des Kotarninanils.

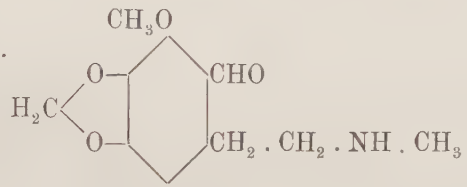
Immerhin konnte auch nach den oben besprochenen ausführlichen Untersuchungen über Kotarnin und seine Umwandlungsprodukte die Frage nach der Konstitution dieses wichtigen Narkotinspaltstückes noch nicht als einwandfrei gelöst betrachtet werden. Mit Recht wiesen daher Freund und Becker[1]) nochmals ausdrücklich darauf hin, daß nach wie vor folgende zwei Formeln für Kotarnsäure:



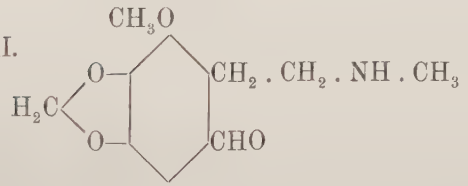


und folglich vier Möglichkeiten für Kotarnin in Betracht zu ziehen seien:

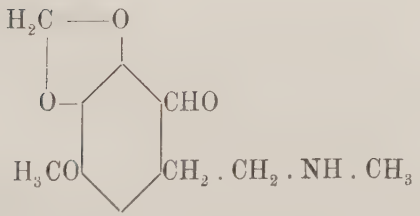
I.



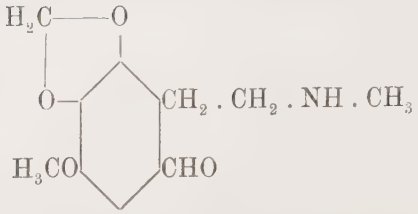
II.



III.



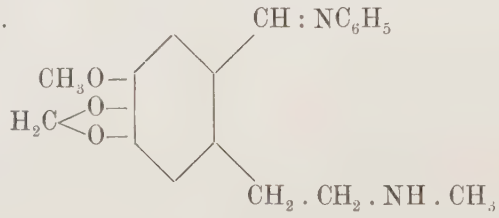
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1521 (1903).

IV. 

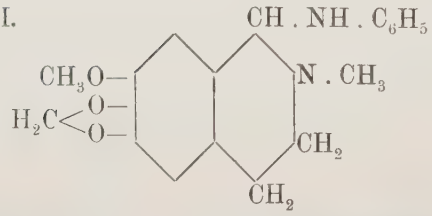
Wie bereits erwähnt wurde, hatte sich Roser anfangs für Formel III, nachher aber auf Grund der Untersuchungen über Methylbromtarkoninsäure für I entschieden.

Eine endgültige Wahl zwischen diesen vier Formeln wurde jedoch erst ermöglicht durch die Beobachtungen von Freund und Becker über die Einwirkung von Anilin auf Kotarnin. Hierbei bestätigte sich die Richtigkeit der zweiten von Roser aufgestellten Formel I.

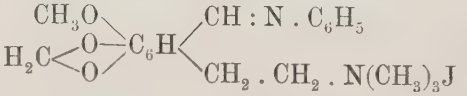
Kotarnin und Anilin reagieren zusammen unter Wasseraustritt; das entstehende Anil kann nur einem der Schemen

I. 

oder

II. 

entsprechend gebaut sein. Da es mit Jodmethyl beim Arbeiten unter Abkühlung und in genügender Verdünnung das Anil des Kotarnmethinmethyljodids (neben Kotarninaniljodhydrat) liefert [1]),

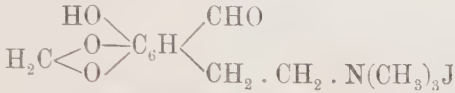


konnte ihm nur die Formel I zukommen.

Wendet man aber die nötigen Vorsichtsmaßregeln zur Einhaltung dieses Reaktionsverlaufes nicht an, so bildet sich aus Kotarninanil

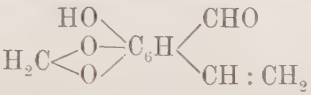
[1]) loc. cit.

und Jodmethyl ein Produkt, das beim Erwärmen mit verdünnten Säuren einen Körper von der Zusammensetzung $C_{13}H_{15}NO_4J$ liefert. Derselbe ist um CH_2 ärmer als das Kotarnmethinjodmethylat und besitzt nach Freund folgenden Bau:



Norkotarnmethinmethyljodid

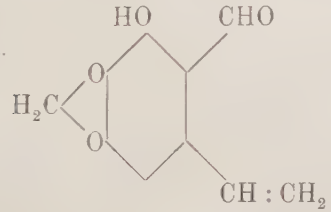
denn mit Alkali entsteht daraus Trimethylamin und Norkotarnon:



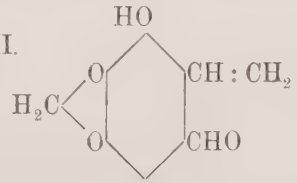
Diese merkwürdige Erscheinung, die besonders auffallend war, da man bei Einwirkung von Jodmethyl auf organische Basen (wie dies beim oft angewendeten Hofmannschen Abbau stets geschieht) niemals die Verseifung einer Methoxylgruppe wahrgenommen hatte, wurde daraufhin näher untersucht.

Für das Norkotarnon mußten a priori wieder vier Möglichkeiten in Betracht gezogen werden:

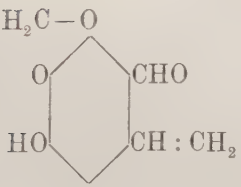
I.



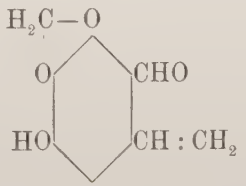
II.



III.



IV.

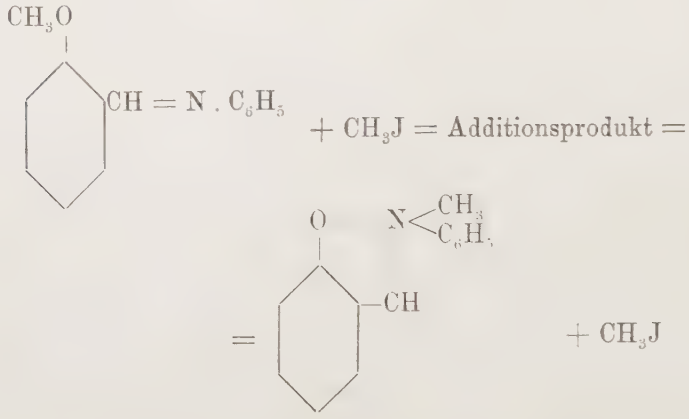


Nach Formel I wäre die Verbindung ein Derivat des o-Oxybenzaldehyds, mußte also nach der Perkinschen Methode mit Essigsäureanhydrid ein Kumarinderivat liefern. Indessen konnte dies trotz vieler Versuche nicht erreicht werden.

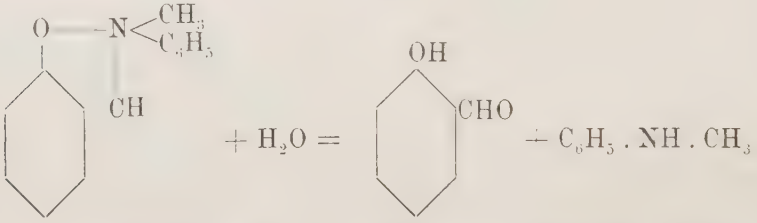
Deshalb wandten sich Freund und Becker [1]) der Untersuchung der Anile der Methoxybenzaldehyde zu. Dabei fanden sie, daß

[1]) loc. cit.

nur das Anil der Orthoverbindung beim Hofmannschen Abbau eine Abspaltung von Methyl erleidet. Sie fassen den Vorgang in folgender Weise auf:



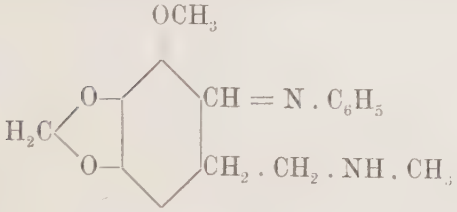
Dieser Körper konnte zwar nicht isoliert werden, doch die Reaktionsmasse lieferte beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure Monomethylanilin und o-Oxybenzaldehyd:



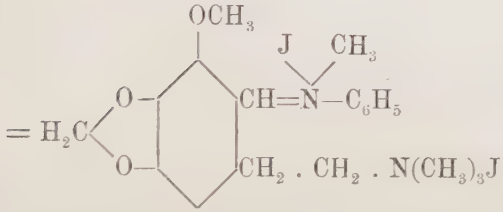
Diese Erklärung läßt es verständlich erscheinen, warum nur Orthoverbindungen so reagieren, und berechtigt zu dem Rückschluß, daß auch im Abbauprodukt des Kotarnins, im Norkotarnon, ein substituierter o-Oxybenzaldehyd vorliegt. Dafür spricht auch der Umstand, daß Norkotarnon mit Eisenchlorid die für o-Oxybenzaldehyd charakteristische Violettfärbung zeigt und intensiv gelbe Alkalisalze bildet, was ebenfalls nur Orthoverbindungen tun.

Die geschilderte Reaktion wird noch begreiflicher, wenn man sie vergleicht mit der von Roser beobachteten Bildung der Alkyltarkonine aus den Jodalkylaten des Methoxymethylendioxyisochinolins beim Erhitzen (S. 322).

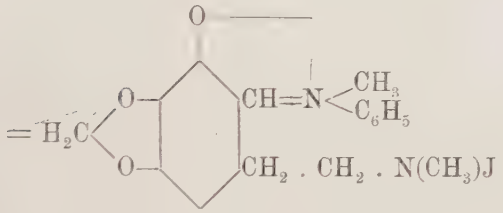
Ganz analog verlaufend fassen Freund und Becker nun auch die Einwirkung von Jodmethyl auf das Anil des Kotarnins auf:



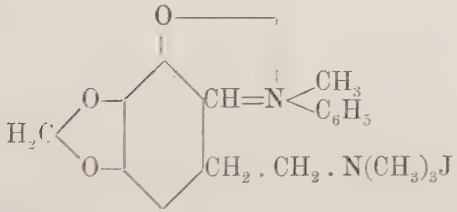
$+ 3CH_3J =$



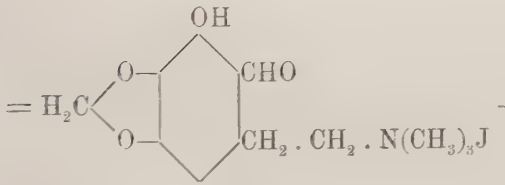
$+ HJ =$



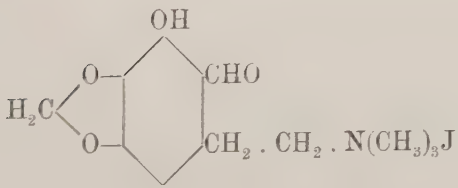
$+ CH_3J + HJ$



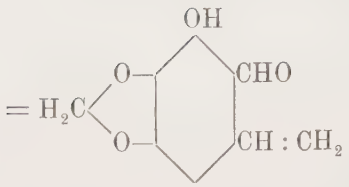
$+ H_2O =$



$+ C_6H_5 . NH . CH_3$



$+ NaOH =$



$+ N(CH_3)_3 + NaJ + H_2O$

Damit war also endgültig die Richtigkeit der zweiten Roserschen Kotarnin- und Narkotinformeln erwiesen. Die in letzter Zeit erfolgten Synthesen der Kotarnsäure, des Kotarnins und des Narkotins (siehe S. 353 dieser Monographie) stützen diese Ergebnisse.

Narcein, $C_{23}H_{27}NO_8$.

Diese Base wurde 1832 von Pelletier im Opium aufgefunden[1]). Erst Anderson[2]) aber gelangte durch sorgfältig ausgeführte Analysen der freien Verbindung, des Chlorhydrates und des Platindoppelsalzes zur richtigen Erkenntnis von der Zusammensetzung des Narceins. Er stellte die Formel $C_{23}H_{29}NO_9 . 2H_2O$ auf, welche von zahlreichen späteren Forschern bestätigt wurde, besonders von Hesse[3]), Beckett und Wright[4]), Claus und Meixner[5]).

Längere Zeit hindurch wurde das Alkaloid nicht näher untersucht. Die ersten Oxydationsversuche stellten Beckett und Wright an[6]). Sie erhielten durch Oxydation des Narceins mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure Trimethylamin neben Hemipinsäure.

Claus und Meixner[7]) glaubten bei der Behandlung von Narceinsulfat mit Kaliumpermanganat eine dreibasische Säure von der Zusammensetzung $C_{15}H_{15}NO_8$ erhalten zu haben, welche sie Narceinsäure nannten und die sich ihrer Angabe nach beim Erhitzen in folgender Weise zersetzte:

$$C_{15}H_{15}NO_8 = CO_2 + (CH_3)_2NH + C_{12}H_8O_6.$$

In der Verbindung $C_{12}H_8O_6$ erblickten die genannten Autoren eine Dioxynaphthalindikarbonsäure.

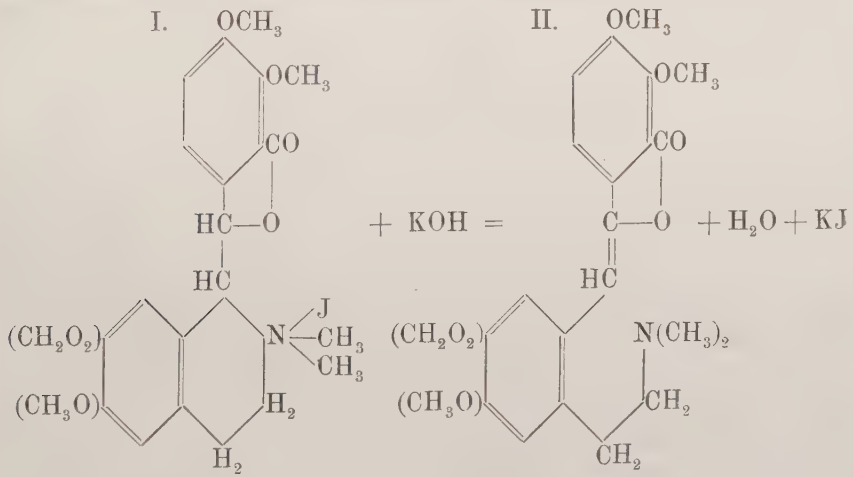
---

[1]) Ann. d. Chem. **5**, 163 (1832).
[2]) Ann. d. Chem. **86**, 182 (1853).
[3]) Ann. d. Chem. **129**, 250 (1864).
[4]) Journ. chem. Soc. **28**, 699 (1875).
[5]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **37**, 1 (1888).
[6]) Journ. chem. Soc. **29**, 467 (1876).
[7]) loc. cit.

Jedoch lieferten diese Untersuchungen in keiner Hinsicht wertvolles Material zur Beurteilung der Konstitution des Narceins. Erst Martin Freund und seinen Mitarbeitern war es vorbehalten, diese Frage zu lösen.

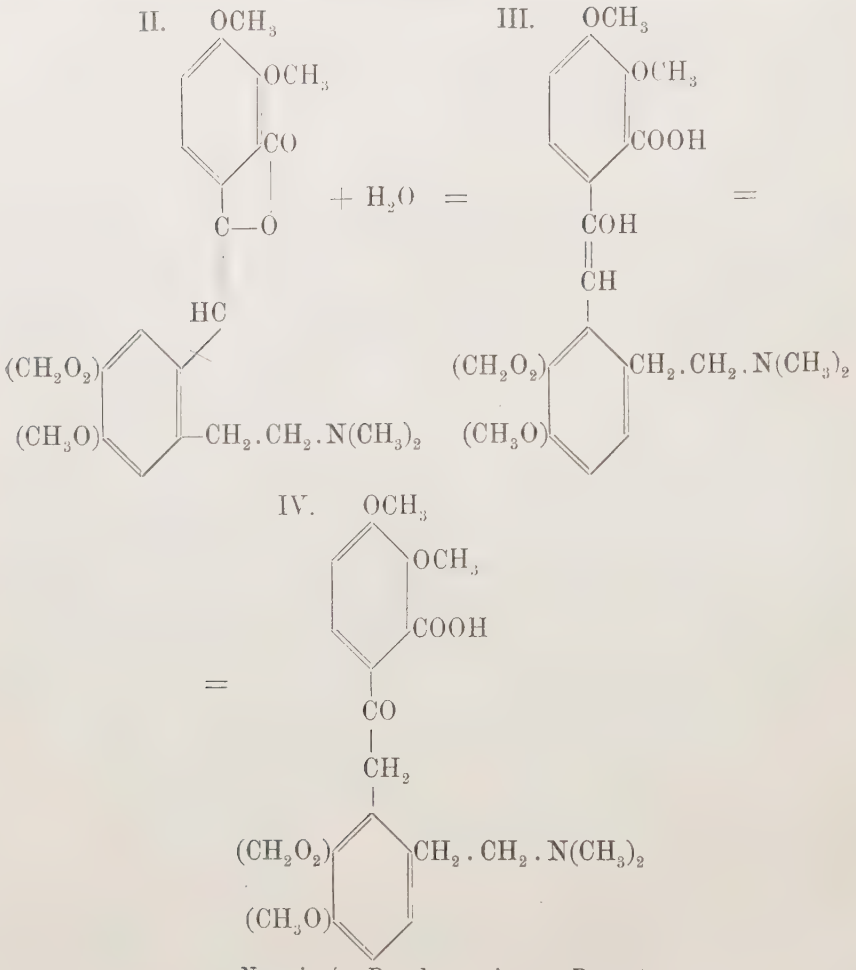
Durch Einwirkung starker Alkalien auf Narcein gelangten Freund und Frankforter[1]) zu wohlcharakterisierten Salzen. Diese entsprachen aber in ihrer Zusammensetzung nicht der von Anderson aufgestellten Narceinformel $C_{23}H_{29}NO_9$, sondern leiteten sich von einer um ein Molekül Wasser ärmeren Verbindung $C_{23}H_{27}NO_8$ ab, so daß beispielsweise dem Natriumsalz die empirische Formel $C_{23}H_{26}NO_8Na$ zukam. Durch mehrere Analysen von Narceinsalzen und -estern wiesen sie nach, daß der freien Base die Formel $C_{23}H_{27}NO_8.3H_2O$ entspricht.

Dieser Befund legte den Versuch nahe, nochmals die von Roser aus Narkotinjodmethylat und Alkali erhaltene und als Pseudonarcein[2]) bezeichnete Base mit ganz reinem Narcein zu vergleichen. Dabei ergab sich mit absoluter Sicherheit die bereits von Roser vermutete, aber auf Grund des verschiedenen pharmakologischen Verhaltens seiner Präparate damals nicht einwandfrei festgestellte Identität beider Basen. Unter Berücksichtigung der Roserschen Narkotinformel[3]) und der Ergebnisse, die Freund[4]) beim Methylhydrastein gewonnen hatte, stellten Freund und Frankforter folgendes Bild zur Erklärung der Umwandlung von Narkotin in Narcein auf:



Narkotin

[1]) Ann. d. Chem. **277**, 20 (1893).
[2]) Ann. d. Chem. **247**, 167 (1888); **254**, 357 (1889).
[3]) Ann. d. Chem. **254**, 357 (1889).
[4]) Ann. d. Chem. **271**, 347 ff. (1892).



Narcein (= Pseudonarcein von Roser)

Das hypothetische Zwischenprodukt II sowie auch III konnten nicht isoliert werden. Ihre Annahme aber ist durchaus berechtigt, da die analoge Reaktion beim Hydrastin in diesen Stufen verläuft. Aus dem Hydrastinjodmethylat entsteht durch Alkali Methylhydrastin, welches durch Aufspaltung der Laktonbindung in Methylhydrastein verwandelt wird [1]).

Bezüglich der Stellung der Substituenten im Benzolkern des Narceins, an dem die Kette — $CH_2 . CH_2 . N(CH_3)_2$ haftet, konnte damals nichts Bestimmtes gesagt werden, solange diese gleiche Frage

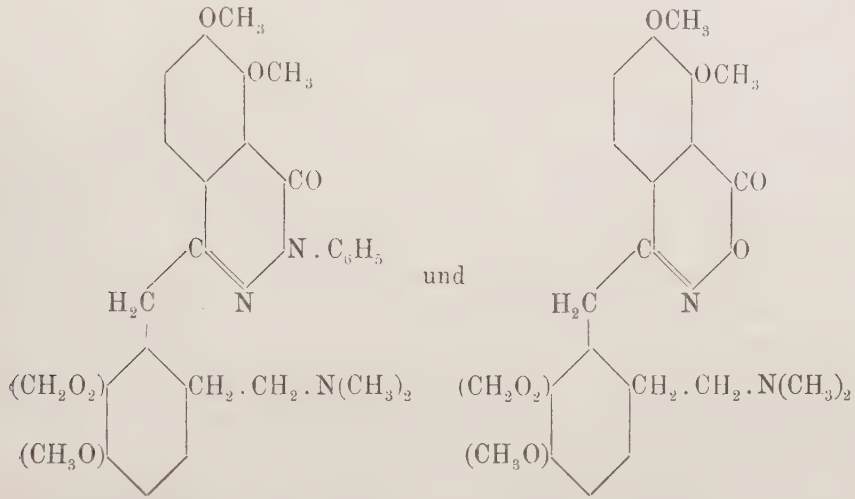
[1]) M. Freund, loc. cit.

auch für Narkotin noch ungelöst war. Nur die Anlagerungsstelle der Seitenkette war ohne weiteres selbstverständlich.

Im Laufe ausführlicher weiterer Untersuchungen bestätigte sich diese Formel für Narcein immer mehr.

Nach der Zeiselschen Methode konnte Freund[1]) darin drei Methoxyle nachweisen. Die Anwesenheit der Karboxylgruppe folgte aus der Bildung der Alkalisalze und der Narceinester.

Durch Einwirkung von Phenylhydrazin und Hydroxylamin gelang die Darstellung eines Phenylhydrazons und eines Oxims, und zwar entstanden in beiden Fällen die entsprechenden Anhydroverbindungen:



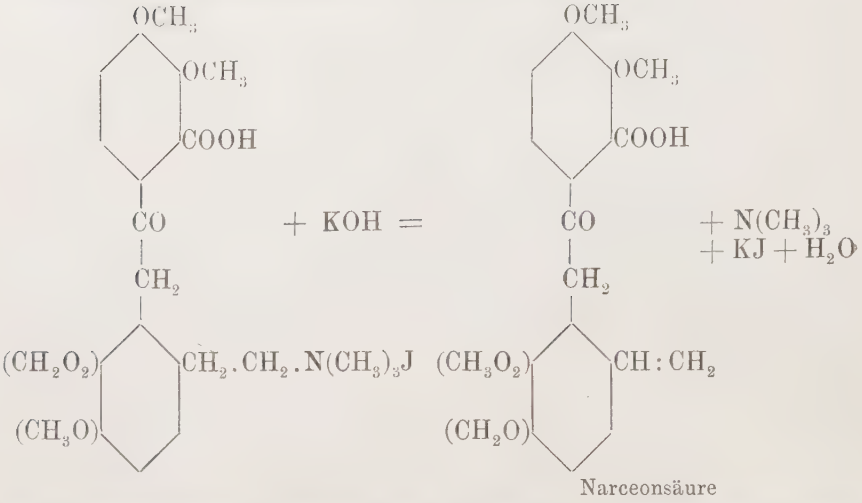
Narceinphenylhydrazonanhydrid Narceinoximanhydrid

Letztere Base nimmt beim Kochen mit Alkali Wasser auf und geht in Narceinoxim über.

Durch die Methode des Hofmannschen Abbaus, also beim Erwärmen des Narceinjodmethylates mit Alkali, geht das Alkaloid in die sogenannte Narceonsäure über[2]) (siehe S. 332 oben).

In Widerspruch mit dieser Narceinformel steht allerdings die Bildung der dreibasischen Narceinsäure[3]) durch Oxydation des Narceins. Da aber diese Verbindung nur in sehr geringer Ausbeute erhalten wurde, glaubte Freund ihre Bildung auf Verunreinigung

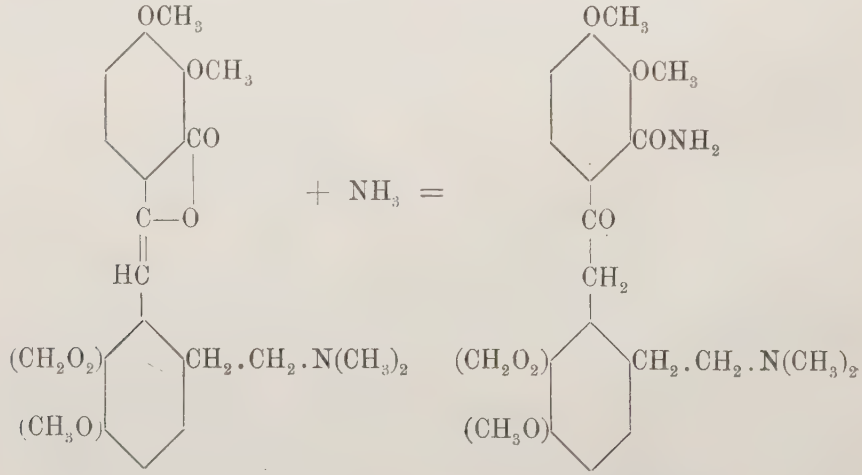
[1]) Ann. d. Chem. **277**, 20 (1893).
[2]) Freund und Frankforter loc. cit.
[3]) Claus und Meixner, Journ. f. prakt. Chem. [2] **37**, 1 (1888).



Narceonsäure

des Ausgangsmaterials zurückführen zu können. Versuche mit reinem Narcein bestätigten diese Vermutung.

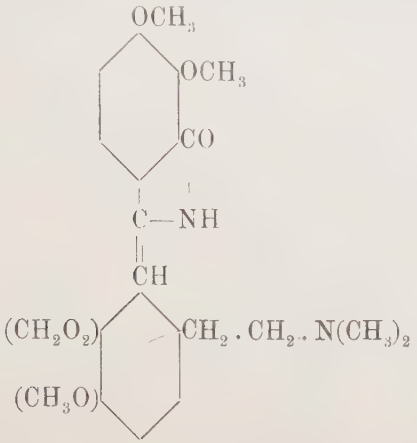
Läßt man auf Narkotinjodmethylat nicht Alkali, sondern Ammoniak einwirken, so erhält man Narceinamid, dessen Entstehung man sich durch Anlagerung von Ammoniak an das hypothetische, dem Methylhydrastin entsprechende Zwischenprodukt II (S. 330) in folgender Weise vorstellen kann [1]):



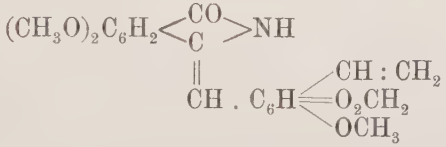
Narceinamid

Durch Wasserabspaltung geht das Narceinamid leicht in Narceinimid über:

[1]) Ann. d. Chem. **286**, 248 (1895).



Der Hofmannsche Abbau durch erschöpfende Methylierung führt das Narceinamid über in Narceonsäureimid:



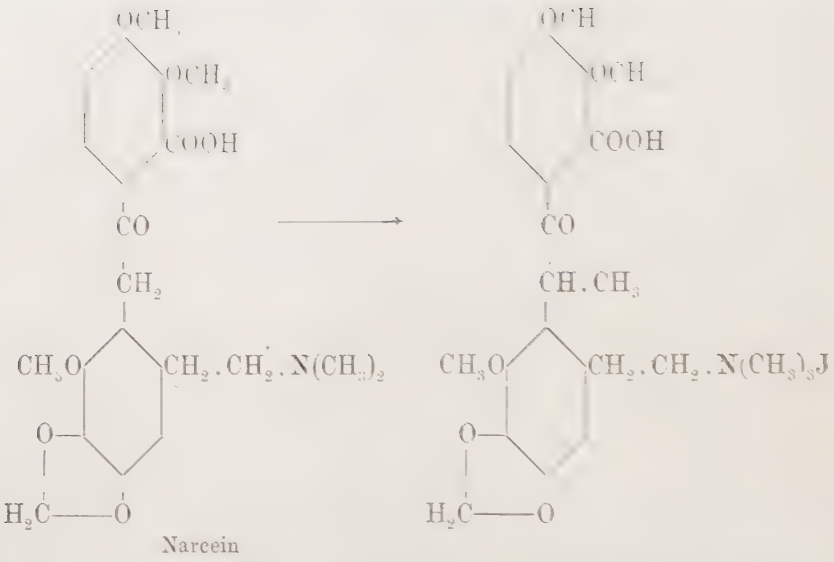
Unterdessen war durch die Arbeit von Freund und Becker[1]) über Kotarnin die Stellung der Substituenten in dieser Verbindung und damit auch die Konstitution von Narkotin und Narcein festgestellt. Immerhin war es für die vollständige Erledigung letzterer Frage noch von großem Interesse, aus Narcein ähnliche Umwandlungsprodukte zu erhalten, wie sie beim Abbau des Narkotins entstehen.

Einen wesentlichen Fortschritt für diese Seite des Konstitutionsproblems des Narceins bedeutete die Auffindung des Aponarceins und dessen Umlagerung in Narcindonin.

Freund[2]) hatte aus Narceinnatrium durch Einwirkung von Halogenalkylen in alkoholischer Lösung Verbindungen erhalten, in denen er Halogenalkylate von Narceinestern erblickte. Diese Auffassung wurde von Tambach und Jäger[3]) bestritten; sie faßten die erwähnten Körper als Halogenalkylate von Alkylnarceinen auf, entsprechend dem Schema:

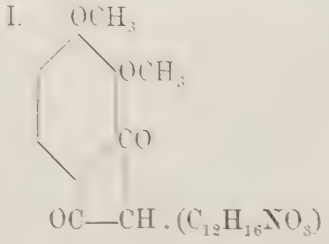
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1521 (1903).
[2]) Ann. d. Chem. **277**, 40 (1893).
[3]) Ann. d. Chem. **349**, 185 (1906).



Narcein

Freund zeigte aber durch eingehende Untersuchung[1]), daß seine frühere Ansicht richtig ist. Die Anschauung von Tambach und Jäger über die Beteiligung der $-CO-CH_2$-Gruppe bei der Bildung dieser Freundschen Verbindungen gründeten sich auf die Reaktionsfähigkeit des Methylens in jener Atomgruppierung. Deshalb legten sie auch dem von ihnen durch Wasserabspaltung aus Narcein erhaltenen Aponarcein folgende Formulierung bei[2]):

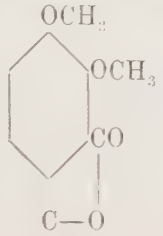


Freund bewies jedoch, daß auch diese Ansicht irrig ist und daß dem Aponarcein folgende Konstitution zukommt:

---

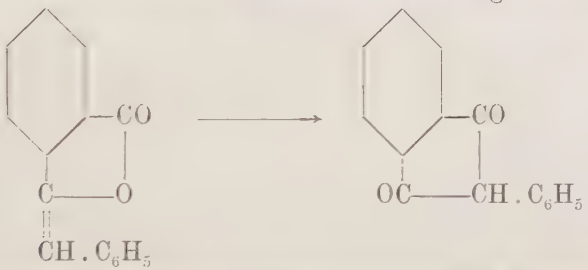
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 194 (1907).
[2]) Ann. d. Chem. **349**, 199 (1906).

II.



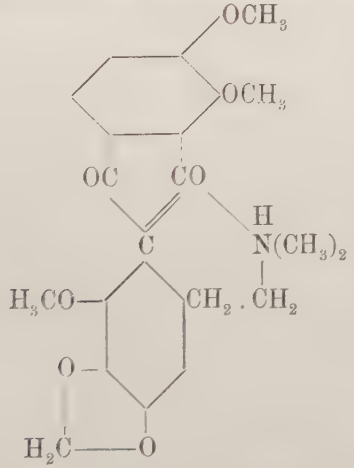
$(C_{12}H_{16}NO_5)$

Dagegen läßt sich Aponarcein in eine Verbindung umlagern, welche die Konstitution I besitzt, ebenso wie sich Benzylidenphtalid in Phenylindandion umwandeln läßt, wie Gabriel gefunden hat[1]:



Dieses isomere Aponarcein bezeichnete Freund als Narcindonin, um durch diesen Namen gleichzeitig die Beziehung zum Indan auszudrücken[2].

Die freie Base ist intensiv rot gefärbt, ähnlich wie Azobenzol, was sich daraus erklären läßt, daß in ihr das innere Salz der Enolform vorliegt:

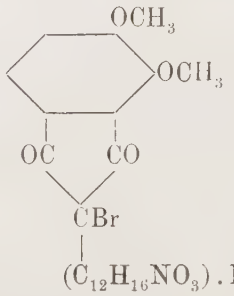


[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 251, 2576 (1893); **37**, 3006 (1904).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 194 (1907).

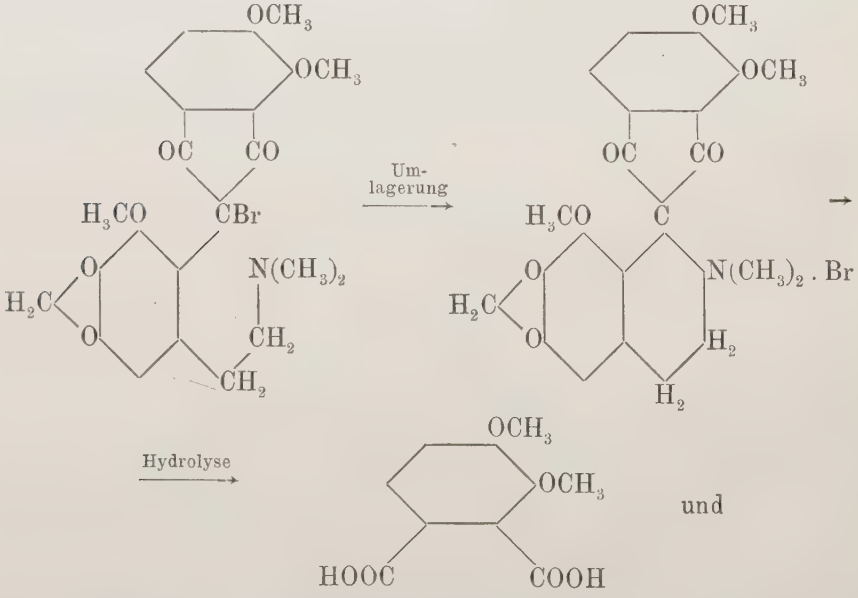
Mit Säuren bildet die Verbindung farblose Salze, welche der Ketoform entsprechen. Aehnliche Verhältnisse finden sich bekanntlich auch beim Dibenzoylacetylmethan, dessen Ketoform farblos ist, jedoch stark gefärbte Enolsalze liefert[1]).

Aus Narcindonin und Brom bildet sich eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{23}H_{23}NO_7Br_2$, welche als das Bromhydrat eines bromierten Narcindonins[2])

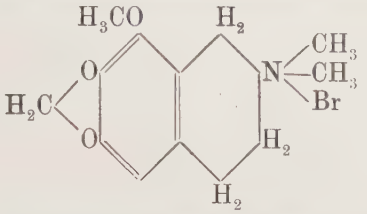


aufzufassen ist.

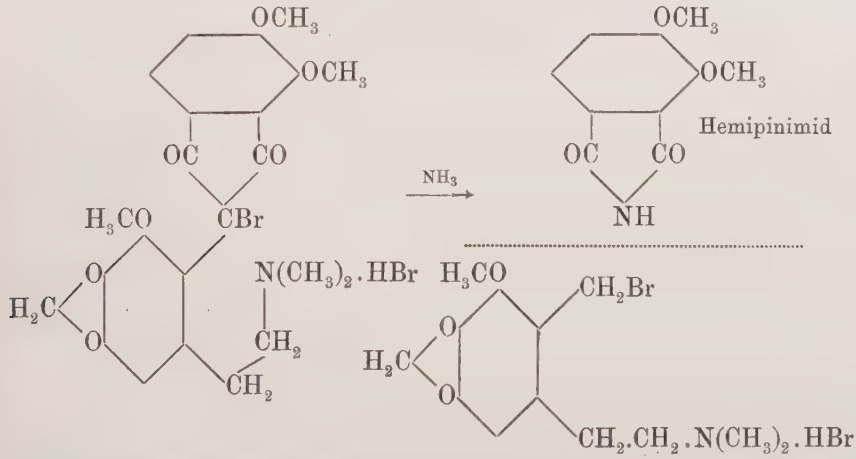
Das freie Bromnarcindonin ließ sich bisher nicht gewinnen. Im Entstehungsmoment zerfällt es sofort in Hemipinsäure und Hydrokotarninbrommethylat, $C_{13}H_{18}NO_3Br$. Dieser Zerfall beweist die obige Konstitution der Base.



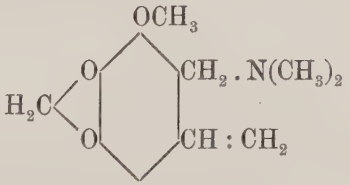
[1]) Michael, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 208 (1906); **40**, 4380 (1907).
[2]) Freund und Oppenheim, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1084 (1909).



Läßt man auf das bromwasserstoffsaure Bromnarcindonin nicht Alkali, sondern Ammoniak einwirken, so verläuft die Spaltung in etwas anderer Weise. Es bildet sich Hemipinimid neben einer neuen Verbindung $C_{13}H_{19}NO_3Br_2$, die erst durch Abspaltung von Bromwasserstoff, also beispielsweise bei Behandlung mit starken Alkalien, in Hydrokotarninbrommethylat übergeht:



Bevor das Hydrokotarninbrommethylat als solches erkannt war, führten Freund und Oppenheim[1]) den Hofmannschen Abbau der Verbindung aus. Durch Behandlung mit konzentriertem Alkali wurde eine ölige tertiäre Base erhalten, welche glatt Jodmethyl addierte. Diese neue Base bezeichnete Freund als N-Methyl-*des*-hydrokotarnin[2]):



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1084 (1909).

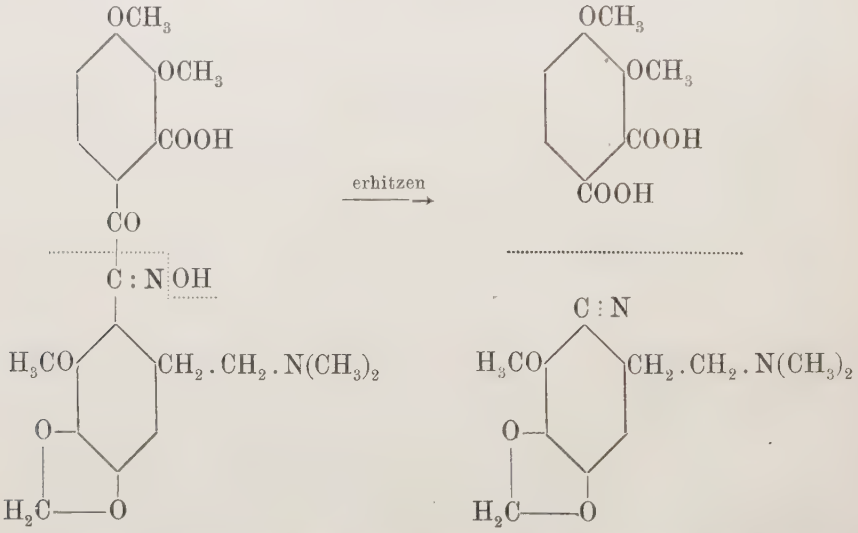
[2]) Wegen der Bedeutung des Wörtchens „*des*“ siehe Willstätter, Ann. d. Chem. **371**, 268 (1901).

Dieses Resultat steht durchaus im Einklang mit den Ergebnissen, die schon viel früher beim Studium des Hydrohydrastininjodmethylates[1]) erhalten wurden.

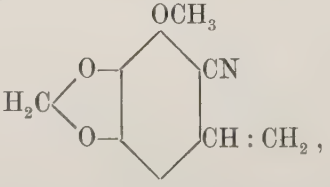
„Der vorstehend beschriebene Abbau von Narcein über das Narcindonin und dessen Bromderivat zur Hemipinsäure und zum Hydrokotarninbrommethylat erklärt sich gut unter der Annahme der für das Narcein aufgestellten Formel und ist insbesondere ein Beweis für das Vorhandensein einer mit einem Karbonyl verbundenen Methylengruppe“ [2]).

Die Anwesenheit der Gruppe —CO . CH_2— ließ sich auch durch Einwirkung von Aethylnitrit auf Narcein feststellen. Dabei bildet sich Isonitrosonarcein, das in seinen Eigenschaften sehr an das bereits bekannte Narceinoxim erinnert.

Beim Erhitzen zersetzt sich das Isonitrosonarcein nach folgendem Schema:



Das Jodmethylat dieser Base lieferte beim Erwärmen mit starkem Alkali die Verbindung



[1]) Freund und Dormeyer, Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 2730 (1891).
[2]) Freund und Oppenheim loc. cit.

1-Vinyl-2-cyan-3-methoxy-4,5-methylendioxybenzol, welche Roser[1]) bereits beim Abbau des Kotarnins erhalten hatte (S. 315).

Wenn auch diese Zersetzung des Isonitrosonarceins beim ersten Anblick merkwürdig erscheint, so ist sie doch nicht analogielos. Beckmann[2]) beispielsweise fand, daß sich Benzilmonoxim mit Phosphorpentachlorid zu Benzonitril und Benzoylchlorid umsetzt. Desgleichen zeigte Rabe[3]), daß Isonitrosocinchotoxin sich in Cinchoninsäure und das Nitril des Merochinens spalten läßt.

Unterwirft man Isonitrosonarcein in alkalischer Lösung der Einwirkung von Jodmethyl, so entsteht ein Esterjodmethylat, das unter geeigneten Bedingungen durch Alkali unter Bildung von Hemipinsäure, Trimethylamin und obigem Nitril wieder zersetzt wird.

„Durch die vorstehende Untersuchung ist nicht nur die Anwesenheit der Gruppe —CO . CH_2— im Molekül des Narceins erwiesen, sondern auch die früher von Freund und Frankforter aufgestellte Konstitutionsformel in erwünschter Weise bestätigt worden. Letztere war begründet worden auf der Synthese des Narceins aus Narkotin; nunmehr hat sich gezeigt, daß beim Abbau des Narceins Verbindungen entstehen, die als Spaltprodukte des Narkotins seit langem bekannt und erforscht sind. Die nahen Beziehungen beider Alkaloide treten hierdurch aufs neue in die Erscheinung."

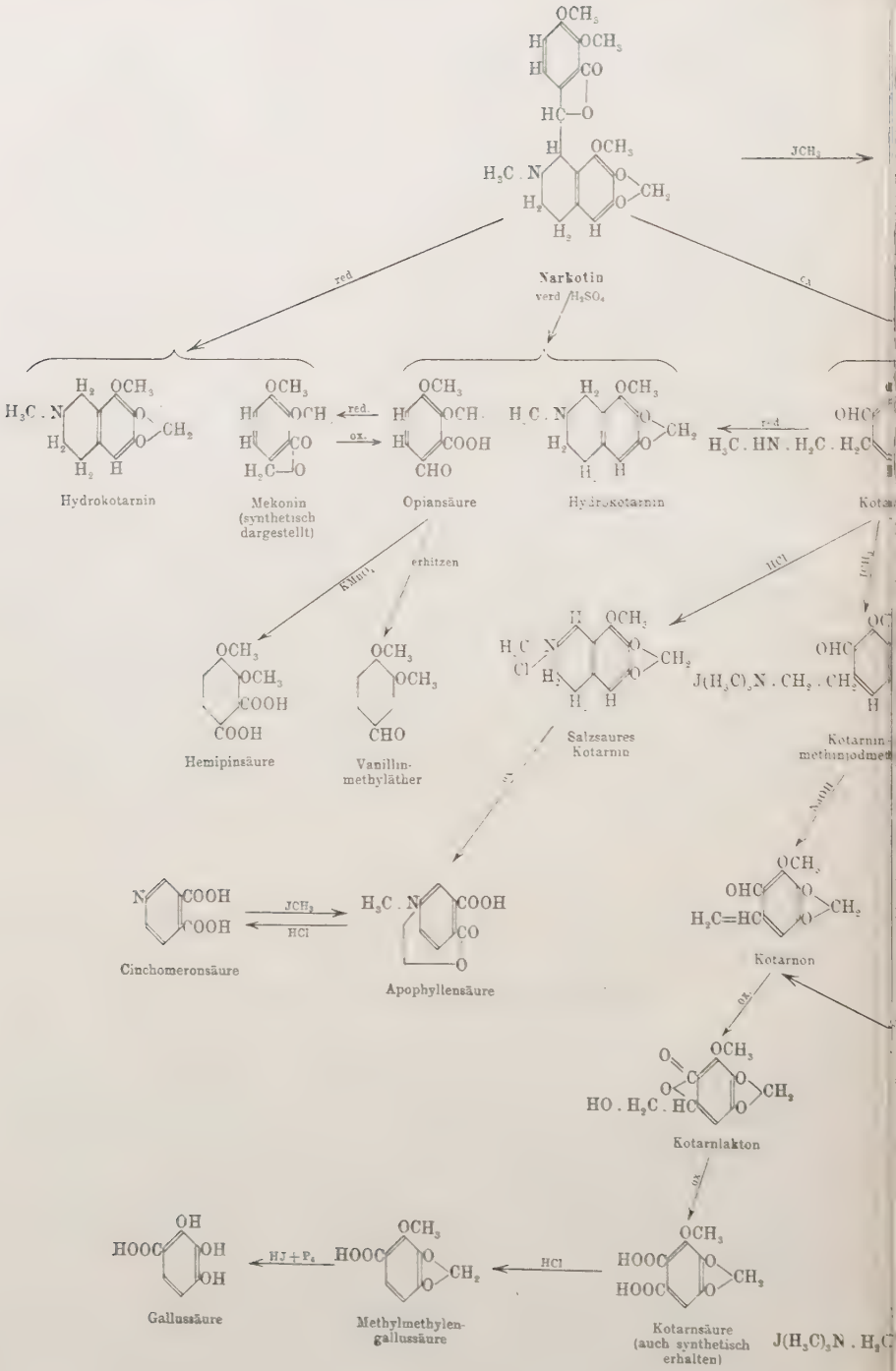
Synthesen.

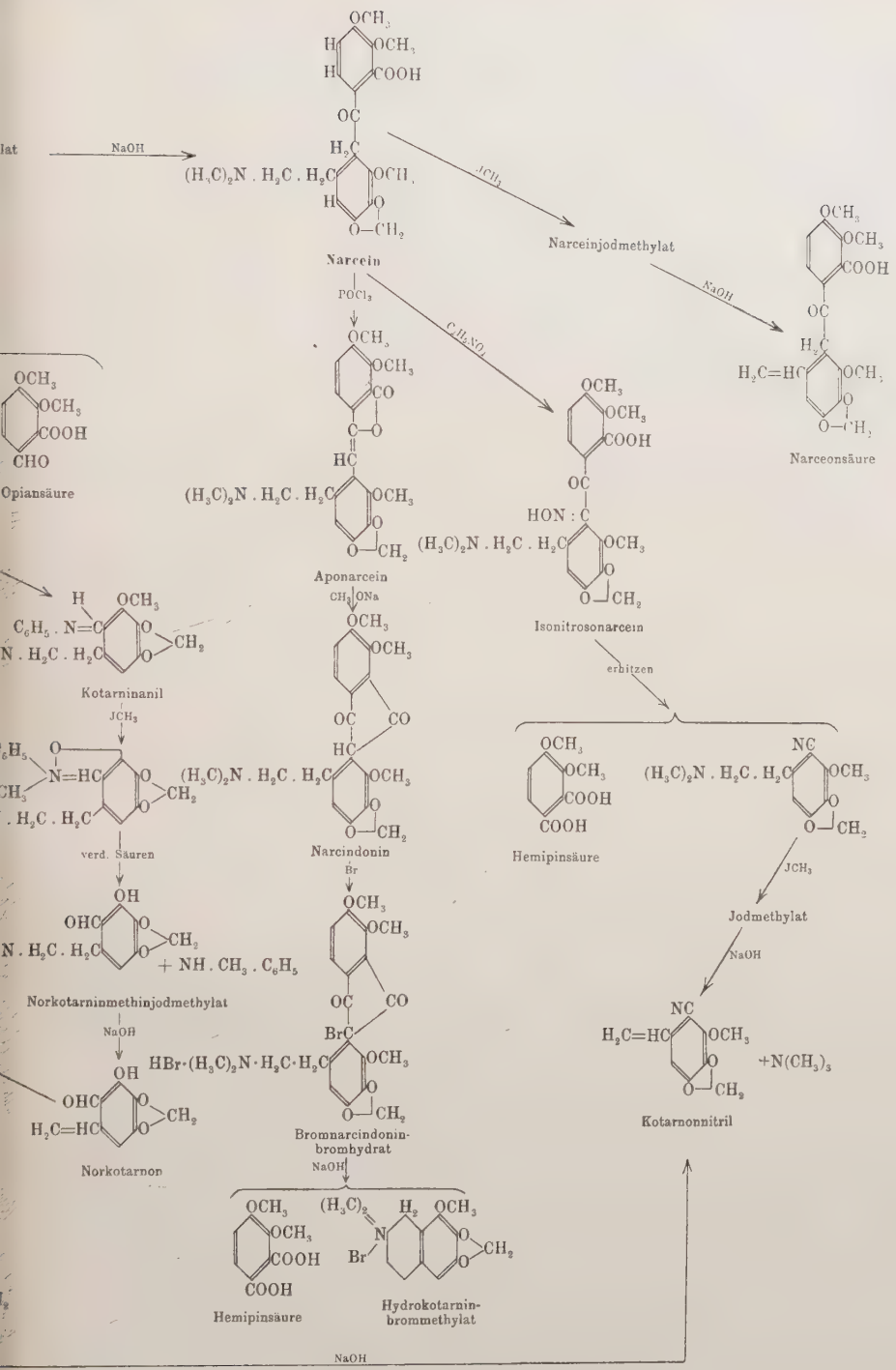
Abbauprodukte der Morphiumalkaloide.

Robert Pschorr und seinen Mitarbeitern kommt das große Verdienst zu, auf synthetischem Wege die wichtigsten Phenanthrenderivate, deren Gewinnung beim Abbau des Morphins und Thebains in den vorangegangenen Abschnitten geschildert wurde, dargestellt und dadurch ihre Struktur bewiesen bzw. sichergestellt zu haben. Zur Zeit, da sich Pschorr dieser Richtung der Morphinforschung zuwandte, kannte man zur Synthese von Phenanthren oder seinen

---

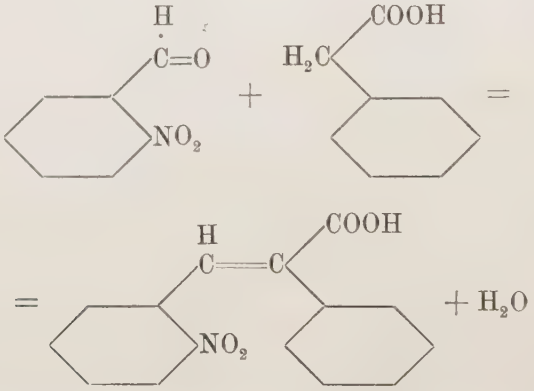
[1]) Ann. d. Chem. **254**, 338 (1889).
[2]) Ann. d. Chem. **296**, 280 (1897); Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 306 (1894).
[3]) Ann. d. Chem. **350**, 185 (1906).


Narkotin
verd. H_2SO_4
red.
ox.
JCH₃
Hydrokotarnin
Mekonin (synthetisch dargestellt)
Opiansäure
Hydrokotarnin
Kotar
KMnO₄
erhitzen
HCl
Hemipinsäure
Vanillin-methyläther
Salzsaures Kotarnin
Kotarnin-methinjodmet
Cinchomeronsäure
Apophyllensäure
Kotarnon
Kotarnlakton
Gallussäure
Methylmethylen-gallussäure
Kotarnsäure (auch synthetisch erhalten)
$HJ + P_4$

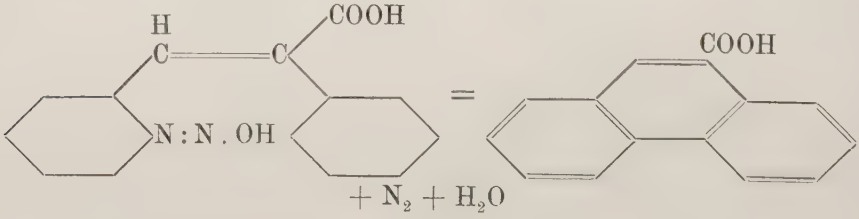

NaOH
Narcein
JCH3
Narceinjodmethylat
KaOH
Narceonsäure
POCl3
C7H5NO2
Aponarcein
Isonitrosonarcein
Opiansäure
Kotarninanil
JCH3
verd. Säuren
Norkotarninmethinjodmethylat
NaOH
Norkotarnon
CH3ONa
Narcindonin
Br
Bromnarcindonin-brombydrat
NaOH
Hemipinsäure
Hydrokotarnin-brommethylat
erhitzen
Hemipinsäure
JCH3
Jodmethylat
NaOH
Kotarnonnitril
NaOH

Derivaten nur einige wenige, bei hoher Temperatur verlaufende Reaktionen. Diese Methoden aber, bei deren Anwendung man niemals sicher sein konnte, daß in dem erhaltenen Endprodukt auch eine der Konstitution der Ausgangsmaterialien entsprechende Verbindung vorliege, durften für den Konstitutionsbeweis der Morphinspaltstücke selbstredend nicht herangezogen werden. Es galt, einen Weg zur Darstellung von Phenanthrenderivaten zu finden, der unter milderen Bedingungen verläuft und bei dem aus einfachen Verbindungen von bekanntem Bau Reaktionsprodukte von unzweifelhafter Konstitution gewonnen werden konnten. Diesen Weg fand Pschorr[1]) durch sinnreiche Anwendung der Perkinschen Zimtsäuresynthese in folgender Weise:

Kondensiert man o-Nitrobenzaldehyd mit phenylessigsaurem Natrium durch Hilfe von Essigsäureanhydrid, so entsteht α-Phenyl-o-nitrozimtsäure:



Durch Reduktion erhält man daraus die α-Phenyl-o-aminozimtsäure, deren Diazoverbindung in wäßriger Lösung beim Schütteln mit fein verteiltem Kupferpulver Stickstoff und Wasser abspaltet und in 9-Phenanthrenkarbonsäure übergeht:

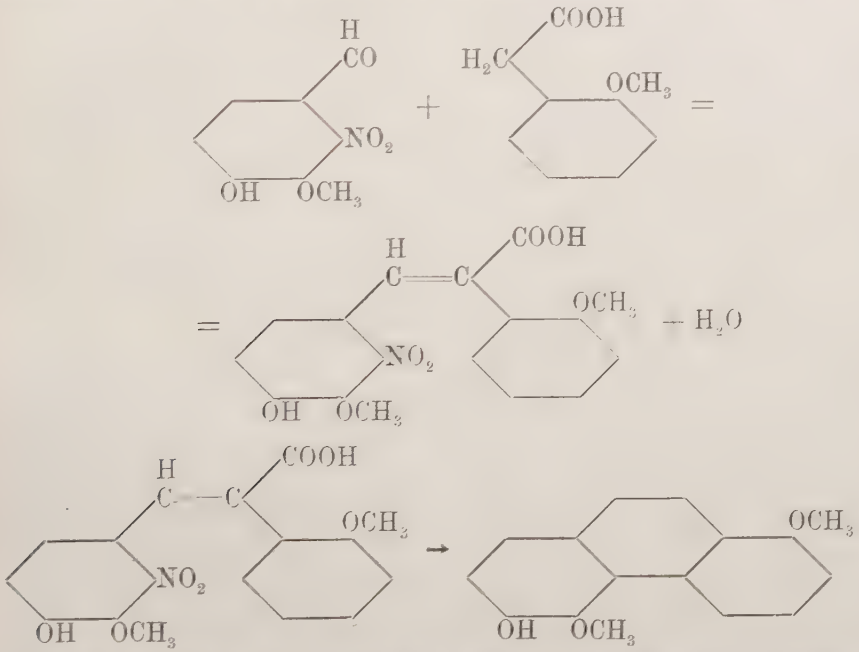


[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 496 (1896).

Aus 9-Phenanthrenkarbonsäure spaltet sich bei Destillation unter geeigneten Bedingungen leicht Kohlendioxyd ab und es entsteht Phenanthren.

Diese Phenanthrensynthese bildet die prinzipielle Grundlage sämtlicher von Pschorr ausgeführten Synthesen der aus Morphin und Thebain erhaltenen Phenanthrenkörper. Durch Verwendung verschieden substituierter Komponenten läßt sich die Methode in vielfacher Weise variieren.

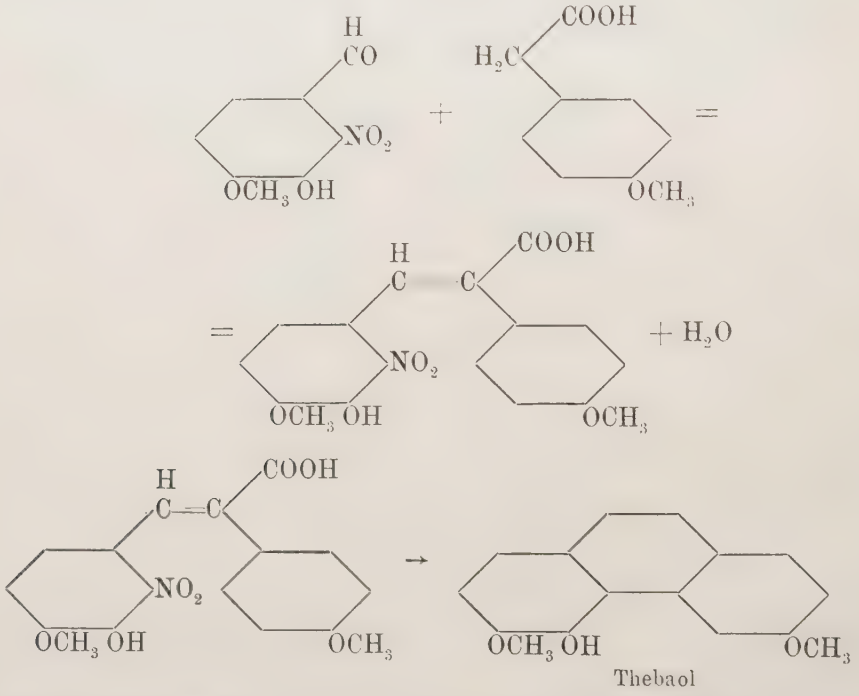
In erster Linie trachtete Pschorr auf diesem Wege die Konstitution des Thebaols aufzuklären. Aus o-Nitroacetvanilin und o-Methoxyphenylessigsäure bildete sich beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid das entsprechende Zimtsäurederivat, aus dem in der oben geschilderten Weise 4.8-Dimethoxy-3-oxyphenanthren entstand[1]):



Mit Thebaol jedoch erwies sich diese Verbindung nicht identisch. Pschorr bezeichnete sie deshalb als Pseudothebaol. Im Laufe weiterer Untersuchungen (S. 274 dieser Monographie) ergaben sich dann neue Gesichtspunkte zur Beurteilung des Thebaols, welche folgende Formel als wahrscheinlich hinstellten:

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 176 (1900).

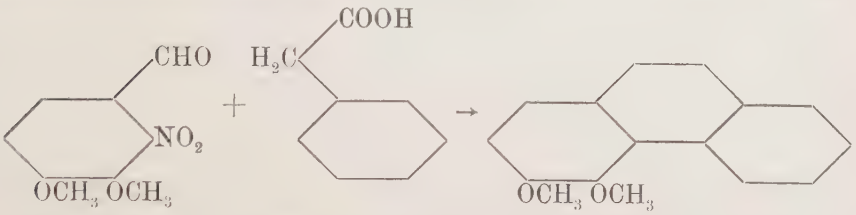
In der Tat bewiesen die Synthesen die Richtigkeit dieser Deutung [1]). Durch Kondensation des vicinalen o-Nitroisovanillins mit p-Methoxyphenylessigsäure entsteht (α). p-Methoxyphenyl-2-nitro-3-oxy-4-methoxyzimtsäure, aus der in bekannter Weise über die Amino- und die Diazoverbindung das 3,6-Dimethoxy-4-oxyphenanthren erhalten wurde, welches sich in jeder Beziehung wie Thebaol verhielt.



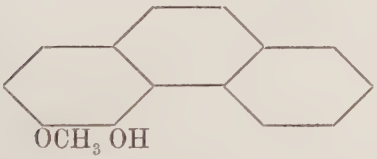
Thebaol

Auch die Konstitution des von Vongerichten aufgeklärten Spaltstückes Methylmorphol als 3-Methoxy-4-oxyphenanthren konnte Pschorr durch Synthesen bestätigen. Aus o-Nitrovanillinmethyläther und phenylessigsaurem Natrium resultierte 3,4-Dimethoxyphenanthren, das sich mit Dimethylmorphol identisch erwies [2]):

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 4400, 4410 (1902).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1810, 1824 (1900).



Die Stellung des Phenolhydroxyls im Methylmorphol am Kohlenstoffatom 4 zeigte sich anfangs indirekt dadurch, daß durch Verwendung von o-Nitrovanillin und phenylessigsaurem Natrium das 3-Oxy-4-methoxyphenanthren erhalten wurde, welches nicht die gleichen Eigenschaften wie Methylmorphol besitzt und deshalb als Isomethylmorphol zu bezeichnen ist.



Morphol

Isomethylmorphol

Später wurde auch Acetylmethylmorpholchinon synthetisch erhalten[1]).

Durch die synthetische Darstellung von 3,4,8-Trimethoxyphenanthren aus o-Nitrovanillinmethyläther und o-Methoxyphenylessigsäure[2]) erbrachte Pschorr den endgültigen Beweis für die Richtigkeit seiner Apomorphinformel, da das synthetische Produkt dem durch Abbau aus Apomorphin erhaltenen Trimethoxyphenanthren gleichartig war.

Auch das aus Kodeinon gewonnene 3,4,6-Trimethoxyphenanthren[3]) wurde synthetisch dargestellt.

Die synthetische Gewinnung von 3,4-Dimethoxy-8-äthoxy-phenanthren nach der geschilderten Art[4]) brachte nach langer Zeit die Entscheidung hinsichtlich der Zusammensetzung von Thebenin und Thebenol (S. 294).

Die unlängst gelungene Synthese des 3,4,6,8-Tetramethoxyphenanthrens[5]) ergab die Identität dieser Verbindung mit dem aus Morphothebain erhaltenen Tetramethoxyphenanthren, wodurch auch

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 4412 (1902).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2001 (1907).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 4400, 4410 (1902).
[4]) Ann. d. Chem. **373**, 75 (1910).
[5]) Ann. d. Chem. **382**, 50 (1911).

die Konstitution jenes interessanten Thebainabkömmlings bewiesen wurde.

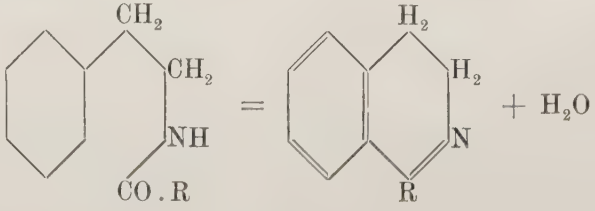
Zum Schlusse sei hier noch angeführt, daß es J. Schmidt[1]) vor längerer Zeit gelungen ist, direkt vom Phenanthren ausgehend, das Morpholchinon zu synthetisieren. Aus 3-Nitrophenanthren stellte er über das Amin das entsprechende Phenol dar, das durch Nitrieren, Reduzieren, Diazotieren und Verkochen in 3,4-Dioxyphenanthrenchinon (Morpholchinon) umgewandelt wurde. Damit wurde zum ersten Male direkt aus dem Phenanthren ein Abbauprodukt des Morphins erhalten.

Laudanosin.

Nachdem die zahlreichen Untersuchungen über den Bau der Opiumalkaloide gezeigt hatten, daß diese zum großen Teil als Derivate des 1-Benzylisochinolins aufzufassen sind, fehlte es nicht an Versuchen, bequeme und ergiebige Darstellungsmethoden für die in Stellung 1 substituierten Isochinoline aufzufinden. Doch führten die Bemühungen lange Zeit nicht zu einer vollkommen befriedigenden Lösung der Frage, da die aufgefundenen Verfahren entweder zu umständlich oder einer allgemeinen Erweiterung nicht fähig waren.

Erst als sich ungefähr gleichzeitig sowohl Decker und Kropp[2]) als Pictet und Kay[3]) einer vor vielen Jahren von Bischler und Napieralski angegebenen Reaktion erinnerten, kam man dem erstrebten Ziel wesentlich näher.

Die beiden letztgenannten Forscher[4]) fanden, daß Acetyl- und Benzoyl-ω-phenyläthylamin durch Erhitzen mit Phosphorpentoxyd oder Zinkchlorid leicht Wasser abspalten und in substituierte Dihydroisochinoline übergehen:

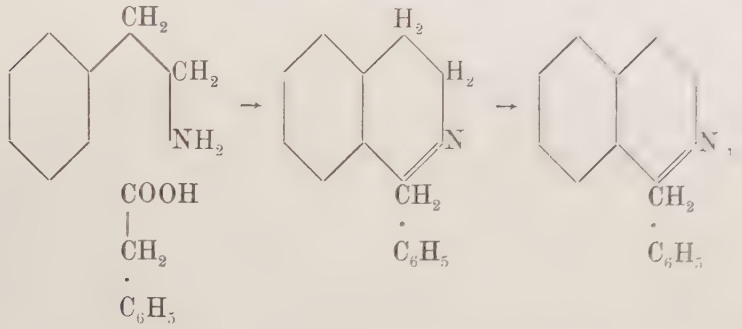


[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 3696 (1908).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1184 (1909).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1973 (1909).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 1903 (1893).

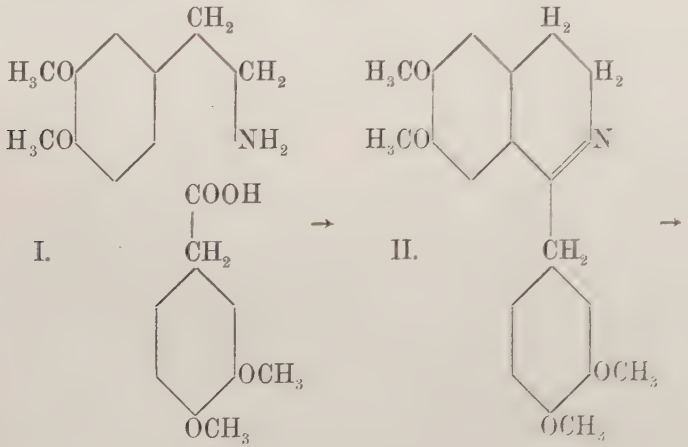
Pictet und Kay[1]) studierten diesen Vorgang genau und gelangten durch Oxydation der Dihydroverbindungen mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat in saurer Lösung zu den gesuchten Isochinolinderivaten.

Aufbauend auf diese Ergebnisse konnten dann Pictet und Finkelstein[2]) die Synthese des Laudanosins, und damit des ersten Opiumalkaloides überhaupt, vollständig durchführen.

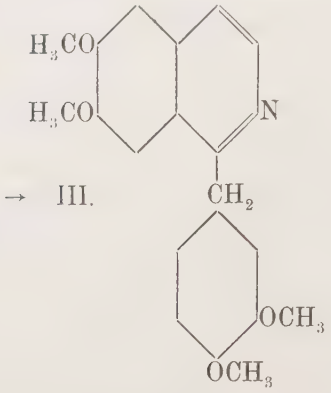
Ebenso wie aus Phenyläthylamin und Phenylessigsäure das 1-Benzylisochinolin erhalten worden war[3]):



hofften sie aus 3,4-Dimethoxyphenyläthylamin (Homoveratrylamin) und 3,4-Dimethoxyphenylessigsäure (Homoveratrumsäure) das Papaverin zu gewinnen:



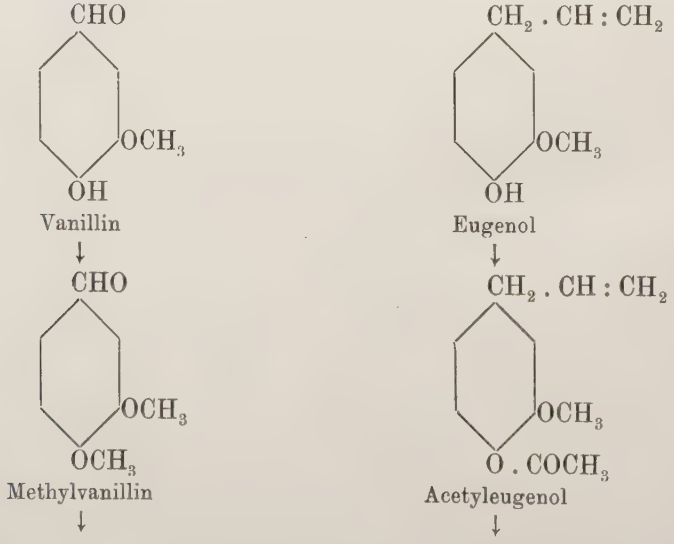
[1]) loc. cit.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1979 u. ff. (1909).
[3]) Pictet und Kay, loc. cit.



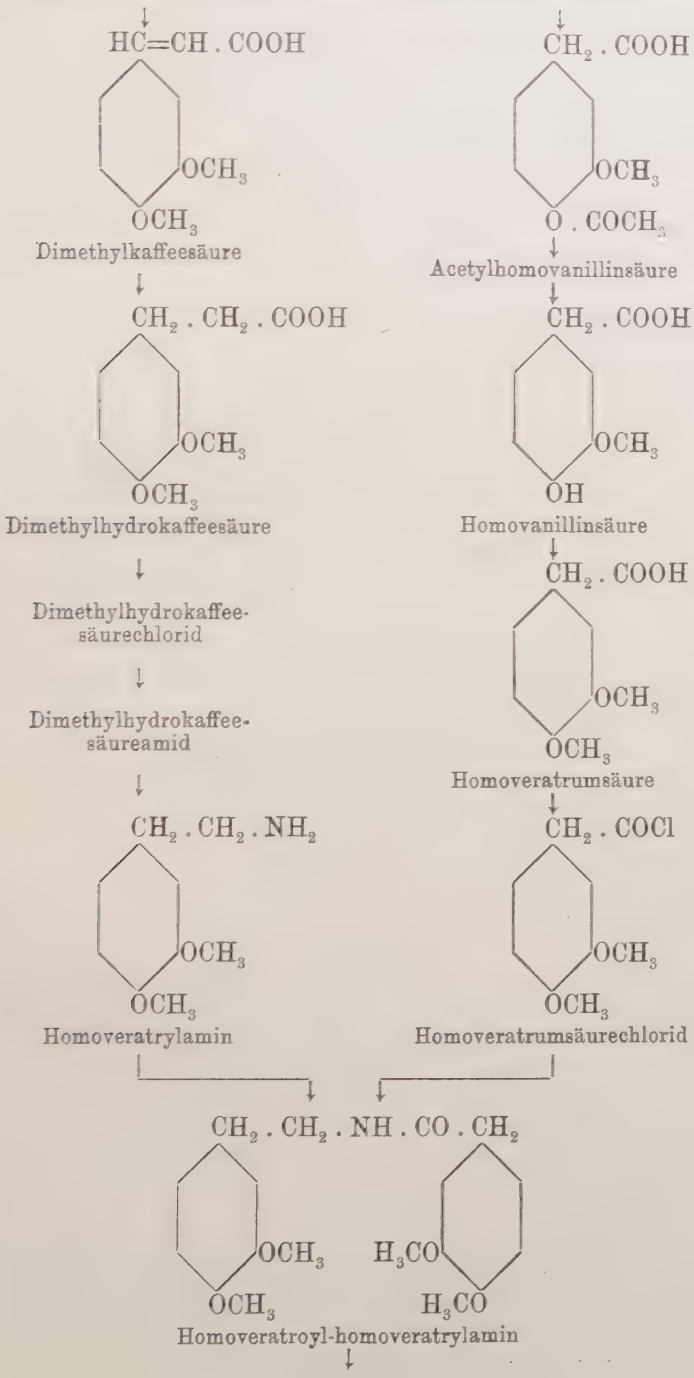
Der erste Teil der Synthese bot keine unerwarteten Schwierigkeiten, dagegen ließ sich die Oxydation des Dihydropapaverins (II) zu Papaverin (III) nicht durchführen.

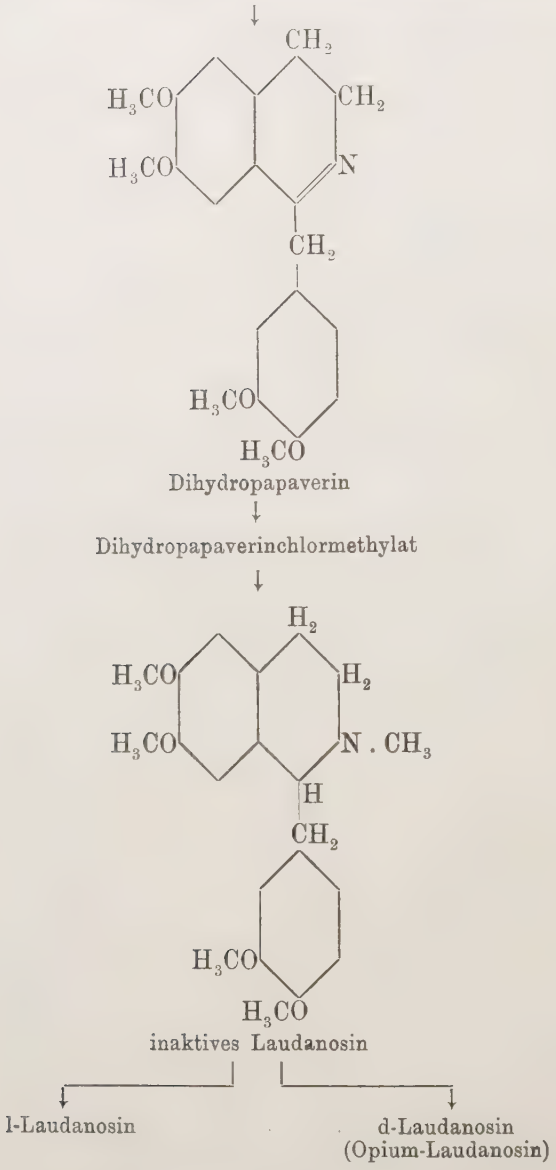
Wohl aber konnten Pictet und Finkelstein durch Reduktion des Dihydropapaverinchlormethylates mit Zinn und Salzsäure inaktives Laudanosin erhalten, welches bereits früher[1]) durch fraktionierte Kristallisation des chinasauren Salzes in die beiden Antipoden übergeführt worden war, wobei sich die Identität der so erhaltenen d-Verbindung mit dem Opiumlaudanosin erwiesen hatte.

Folgende Tabelle veranschaulicht die vollständige Laudanosinsynthese.



[1]) Pictet und Athanasescu, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2346 (1900).


HC=CH . COOH
OCH3
OCH3
Dimethylkaffeesäure
CH2 . CH2 . COOH
OCH3
OCH3
Dimethylhydrokaffeesäure
Dimethylhydrokaffee-
säurechlorid
Dimethylhydrokaffee-
säureamid
CH2 . CH2 . NH2
OCH3
OCH3
Homoveratrylamin
CH2 . COOH
OCH3
O . COCH3
Acetylhomovanillinsäure
CH2 . COOH
OCH3
OH
Homovanillinsäure
CH2 . COOH
OCH3
OCH3
Homoveratrumsäure
CH2 . COCl
OCH3
OCH3
Homoveratrumsäurechlorid
CH2 . CH2 . NH . CO . CH2
OCH3
OCH3
H3CO
H3CO
Homoveratroyl-homoveratrylamin



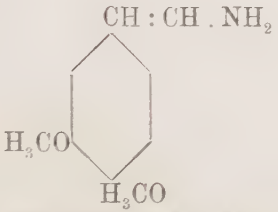
Papaverin.

Kurze Zeit nach der Synthese des Laudanosins gelang Pictet und Gams[1]) auch der Aufbau des Papaverins aus einfachen Verbin-

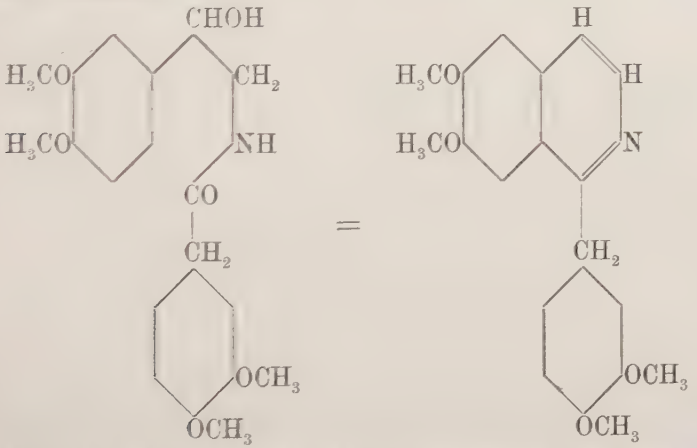
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2943 (1909).

dungen, indem sie das beim Laudanosin angewandte Verfahren in einigen Punkten modifizierten.

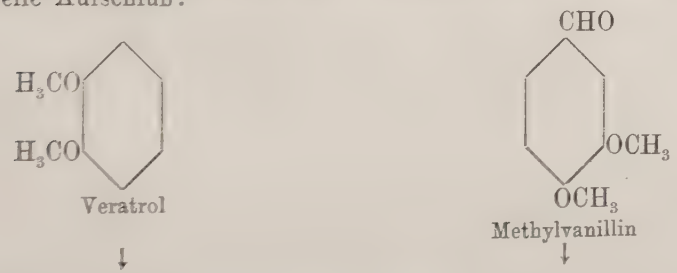
Die Versuche, mit Hilfe des von Pictet und Kay[1]) verbesserten Bischler-Napieralskischen Verfahrens das Papaverin direkt zu erhalten, scheiterten an der Unbeständigkeit des ungesättigten primären Amins:



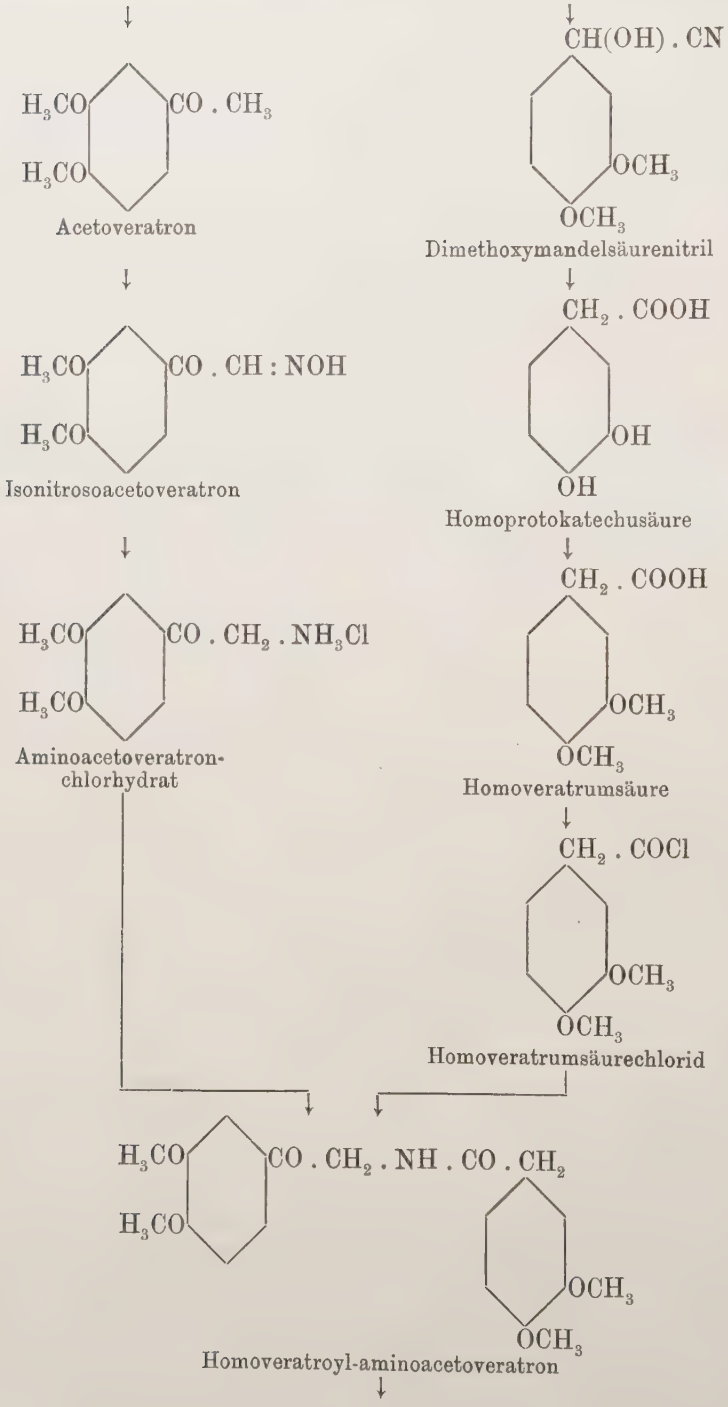
Dagegen führte die Darstellung des hydroxylierten Homoveratroyl-homoveratrylamins zum Ziel, indem diese Base bei Behandlung mit Phosphorpentoxyd zwei Moleküle Wasser abspaltet und in Papaverin übergeht:

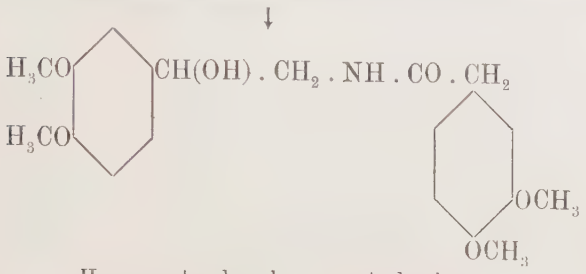


Ueber die Gewinnung des Ausgangsmaterials gibt nachfolgende Tabelle Aufschluß:

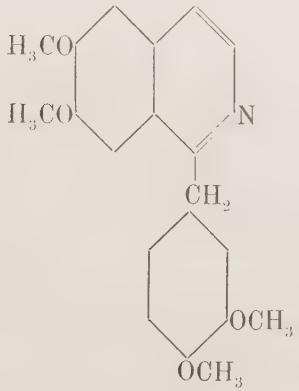


[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1973 (1909).


CH(OH) . CN
OCH3
OCH3
Dimethoxymandelsäurenitril
H3CO
CO . CH3
H3CO
Acetoveratron
CH2 . COOH
OH
OH
Homoprotokatechusäure
H3CO
CO . CH : NOH
H3CO
Isonitrosoacetoveratron
CH2 . COOH
OCH3
OCH3
Homoveratrumsäure
H3CO
CO . CH2 . NH3Cl
H3CO
Aminoacetoveratron-
chlorhydrat
CH2 . COCl
OCH3
OCH3
Homoveratrumsäurechlorid
H3CO
CO . CH2 . NH . CO . CH2
H3CO
OCH3
OCH3
Homoveratroyl-aminoacetoveratron



Homoveratroyl-oxyhomoveratrylamin



Papaverin.

Narkotin.

(Mekonin und Kotarnin.)

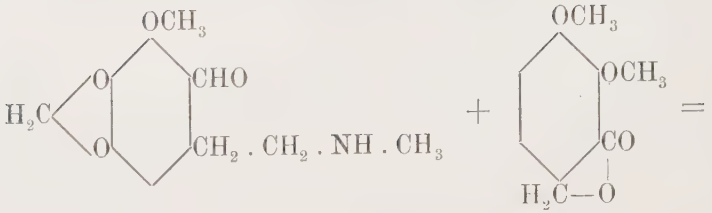
Nachdem frühere Versuche zur Synthese des Narkotins, wie beispielsweise die Bemühungen von Liebermann [1]), der danach trachtete, aus Hydrokotarnin und Opiansäure zum Narkotin zu gelangen, dabei aber eine isomere Verbindung [2]) erhielt, resultatlos verlaufen waren, konnten Perkin und Robinson [3]) unlängst das gewünschte Ziel erreichen durch Kochen von Kotarnin und Mekonin in alkoholischer Lösung mit Kaliumkarbonat. Dabei findet nach folgendem Schema die Bildung des Narkotins statt:

---

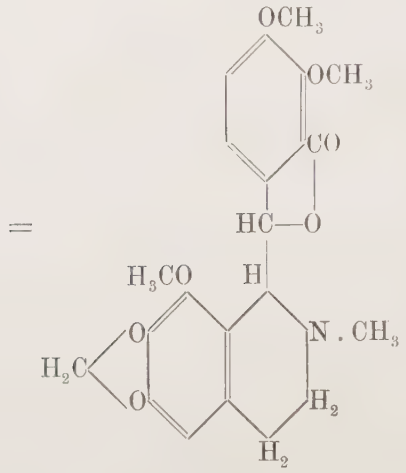
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 183 (1896).

[2]) Während der Drucklegung dieser Monographie erschien eine Arbeit von M. Freund und K. Fleischer, welche die Konstitution dieses Isonarkotins aufklärte [Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1171 (1912)].

[3]) Proc. chem. soc. **26**, 46, 131 (1910).



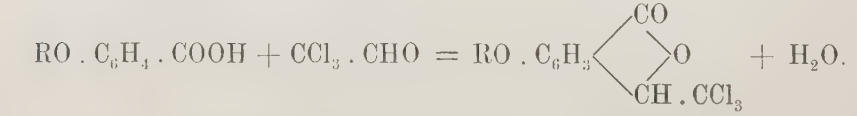
Kotarnin Mekonin



Narkotin.

Da die Mekoninsynthese bereits im Jahre 1898 von Fritzsch[2]) ausgeführt wurde und Salway[1]) neuerdings der Aufbau des Kotarnins gelang, so liegt hiermit die vollständige Synthese des Narkotins vor.

Zur synthetischen Darstellung des Mekonins ging Fritzsch von Beobachtungen aus, welche er schon früher[3]) über die Einwirkung von Chloral auf alkylierte m-Oxy- und sym.-Dioxybenzoesäuren gemacht hatte. Dabei vollzieht sich folgende Kondensation:

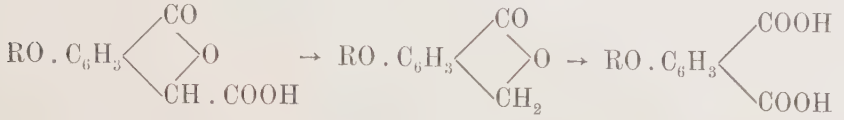


Das Reaktionsprodukt läßt sich sehr leicht umwandeln in die entsprechende Phtalidkarbonsäure und diese weiter in das be-

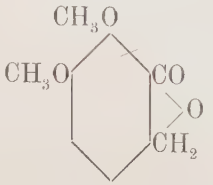
---

[1]) Ann. d. Chem. **301**, 352 (1898).
[2]) Journ. chem. soc. **95**, 1204 (1909); **97**, 1208 (1910).
[3]) Ann. d. Chem. **296**, 344 (1897).

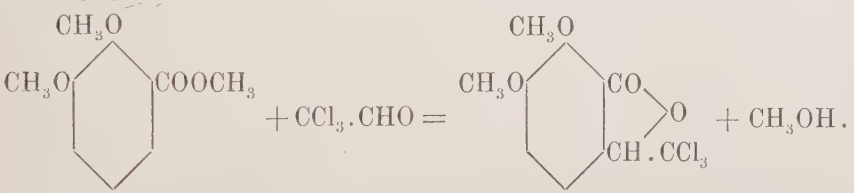
treffende Phtalid und schließlich in die zugrunde liegende Phtalsäure:



Die Untersuchungen Wegscheiders[1]) hatten für Mekonin die Konstitution des 5,6-Dimethoxyphtalids ergeben:



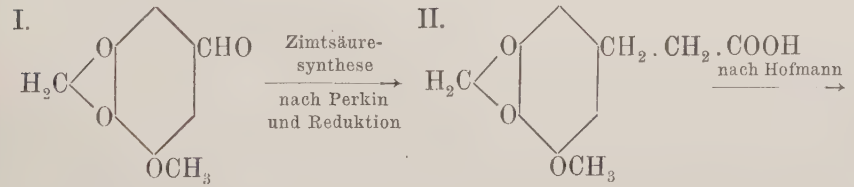
Fritzsch stellte nun durch Methylierung von Guajakolkarbonsäure zuerst den 2,3-Dimethoxybenzoesäuremethylester dar, welcher weiter durch Kondensation mit Chloral 5,6-Dimethoxytrichlormethylphtalid lieferte:



Daraus wurde durch Verseifung die entsprechende Phtalidkarbonsäure erhalten, welche beim Erhitzen Kohlendioxyd abspaltete und in Mekonin überging.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat ließ sich das synthetische Mekonin ebenso wie das natürliche in Hemipinsäure überführen.

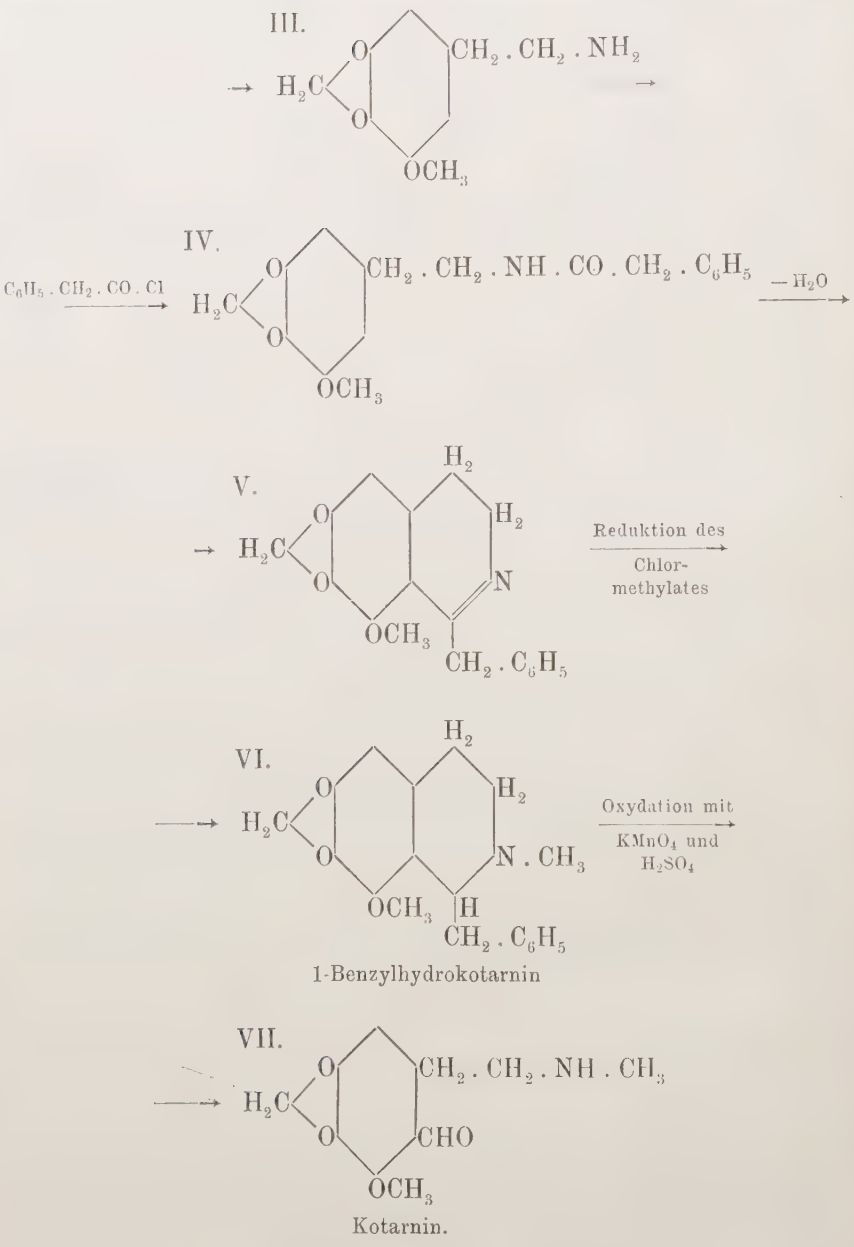
Der künstliche Aufbau des Kotarnins[2]) vollzog sich nach folgendem Schema:



Myristicinaldehyd

[1]) Wiener Monatshefte **3**, 367 (1882).

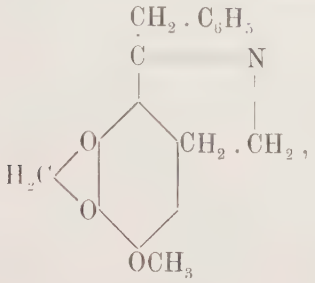
[2]) Salway, loc. cit.



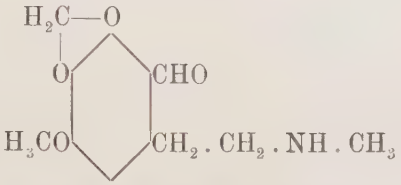
1-Benzylhydrokotarnin

Kotarnin.

Bei der Wasserabspaltung aus Verbindung IV, dem 3-Methoxy-4,5-methylendioxyphenyläthyl-phenylacetamid, entsteht neben Körper V auch eine Base von der Konstitution



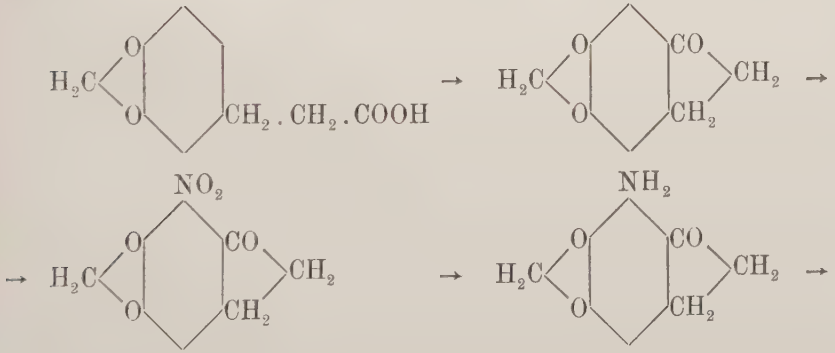
welche in gleicher Weise wie oben zum Schluß eine Base



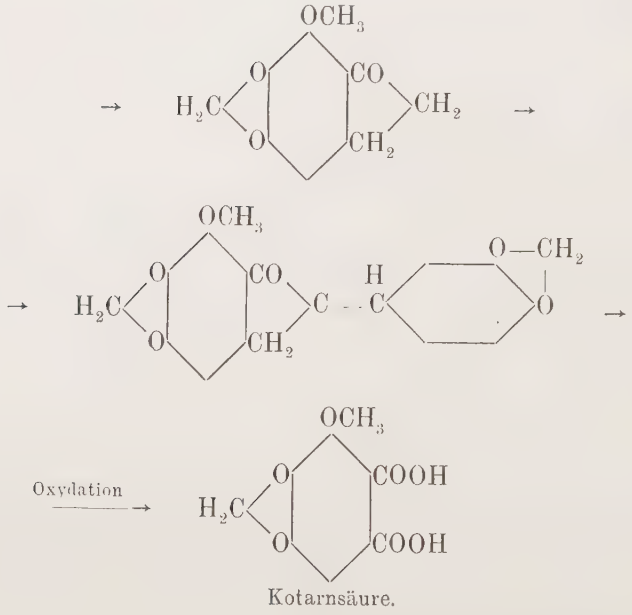
liefert, die mit Kotarnin strukturisomer ist und von ihrem Entdecker Salway als Neokotarnin bezeichnet wurde.

Kotarnsäure.

Nicht ohne Interesse für die Erforschung des Narkotins war auch die Synthese der Kotarnsäure durch Perkin, Robinson und Thomas[1]), wodurch die relative Stellung der Methoxyl- und Methylendioxylgruppen zu den Karboxylgruppen in dieser Verbindung endgültig erwiesen wurde. Folgendes Schema schildert im wesentlichen den Aufbau der Kotarnsäure aus 3,4-Methylendioxyphenylpropionsäure:



[1]) Journ. chem. soc. **95**, 1977 (1910).



Kotarnsäure.

Die Nitramine.

Von

Dr. H. J. Backer

in Leiden.

I. Historisches und Nomenklatur.

§ 1. Entdeckung der Nitramine.

Im Jahre 1877 erhielt Mertens[1]) beim Nitrieren des Dimethylanilins unter anderen eine Verbindung, welche sich durch ihre Explosivität und durch ihr besonderes Verhalten Alkalien gegenüber auszeichnete, aber deren Konstitution er nicht aufzuklären vermochte.

Van Romburgh[2]), der die Untersuchung dieses neuen Körpers auf Veranlassung Franchimonts wieder aufnahm, stellte 1883 durch sorgfältige Analysen seine Konstitution fest. Er bewies, daß eine der vier eingetretenen Nitrogruppen sich an das Stickstoffatom des Anilins gebunden hatte und daß hier das *Pikrylmethylnitramin* vorlag. Dieses war also die erste Verbindung, welche unzweideutig als Nitramin erkannt wurde. Einige Tage später fand Franchimont[3]) das *Oxalyl-bis-methylnitramid* und kurz darauf das *Dimethylnitramin*.

Seitdem stellte es sich heraus, daß Grieß schon im Jahre 1869 Nitraminoverbindungen in den Händen hatte, über deren Konstitution er sich aber zurückhaltend und wahrscheinlich nicht ganz genau äußerte[4]).

Indem van Romburgh sich mit den aromatischen Nitraminen weiter beschäftigte, verfolgte Franchimont das Studium der aliphatischen Nitramine, anfangs allein und später unter Mitwirkung von Klobbie, van Erp u. a.

---

[1]) Diss., Leiden 1877.

[2]) R. **2**, 31 (1883).

[3]) Verschiedene historische Einzelheiten sind Franchimonts Vortrage in der „Société chimique de Paris“ (1. April 1890) entnommen; vgl. Revue scientifique **45**, 807; **46**, 40 (1890).

[4]) Grieß, B. **2**, 434 (1869); **15**, 1881 (1882); Zincke, A. **291**, 319 (1896).

Die primären (sauren) Nitramine, darunter auch das einfachste Glied, das *Methylnitramin*[1]), sind 1888 von Franchimont und Klobbie entdeckt worden.

Bis etwa 1891 beschränkte sich das Studium der Nitramine auf das Leidener Laboratorium. Zu dieser Zeit beschäftigte sich Bamberger mit der Oxydation von Diazoverbindungen. Unter den Reaktionsprodukten fand er einen sauren Körper auf, den er Diazobenzolsäure nannte; diese Verbindung erwies sich als *Phenylnitramin*[2]).

Das erste primäre (saure) Nitramid war das Hinsbergsche *Benzolsulfonnitramid*[3]).

Die Stammsubstanz der Nitramine, das *Nitramid* $NH_2 \cdot NO_2$, ist 1894 von Thiele und Lachman[4]) aufgefunden worden.

Zu der gegenwärtigen Kenntnis der Nitramine haben Untersuchungen sehr verschiedener Tendenz beigetragen; man könnte dieselben in drei Gruppen einteilen.

Zuerst gelangte man zu Nitraminen beim systematischen Studium bestimmter Reaktionen (wie bei der Einwirkung absoluter Salpetersäure auf Wasserstoffverbindungen).

Weiter hatten zahlreiche Untersuchungen den Zweck, die Nitramine selbst kennen zu lernen und ihre Struktur aufzuklären.

Zum Schluß haben die Nitramine in vielen Fällen zur Erkennung und Darstellung anderer Körper vorzügliche Dienste geleistet. So kann man zur Charakterisierung eines Alphylanilins manchmal ebensogut eine Nitrogruppe wie eine Acetylgruppe am Stickstoff einführen. Oefters hat man ein schwer zugängliches Amin, ein Hydrazin oder einen Diazokörper aus dem entsprechenden Nitramin dargestellt. Von praktischen Anwendungen sei erwähnt, daß die Nitramino-anthrachinone in der Farbstofftechnik benutzt werden[5]) und daß das Pikrylmethylnitramin als Sprengstoff Verwendung findet[6]).

§ 2. Einteilung und Benennung.

Ebenso wie man die Amine vom Ammoniak herleitet, so kann man den Nitraminoverbindungen das Nitramid $NH_2 \cdot NO_2$ zugrunde

[1]) R. **7**, 353 (1888).

[2]) Ch. Z. **16**, 185 (1892).

[3]) Hinsberg, B. **25**, 1092 (1892). Etwa um dieselbe Zeit wie Bamberger fand H. auch das Phenylnitramin.

[4]) B. **27**, 1909 (1894).

[5]) D.R.P. 146848 (1900); Frdl. **7**, 178.

[6]) Vgl. S. 390.

legen. Je nachdem ein oder zwei der Wasserstoffatome in diesem Körper substituiert sind, liegt eine primäre (saure) oder eine sekundäre (neutrale) Nitraminoverbindung vor.

Zu einer anderen, weniger wichtigen Einteilung, in *Nitramine* und *Nitramide*[1]) gelangt man, wenn man die Verbindungen als die Nitroderivate der Amine und Amide betrachtet.

Man kann also vier Gruppen unterscheiden:

1. ***Primäre Nitramine***[2]), *saure Nitramine, Monoalkylnitramine,* $R \cdot NH \cdot NO_2$, z. B. Methylnitramin, Phenylnitramin.

2. ***Primäre Nitramide,*** *saure Nitramide, Monoacyl-nitramine,* $Ac \cdot NH \cdot NO_2$, z. B. Nitro-urethan.

3. ***Sekundäre Nitramine,*** *neutrale Nitramine, Dialkylnitramine* $(R)(R')N \cdot NO_2$, z. B. Dimethylnitramin, Phenylmethylnitramin.

4. ***Alkylnitramide***[3]), *neutrale* oder *sekundäre Nitramide, Acylalkyl-nitramine,* $(Ac)(R)N \cdot NO_2$, z. B. Methylnitro-urethan.

In diesen Formeln vertritt R eine Alkylgruppe in allgemeiner Bedeutung, also einen beliebigen Kohlenwasserstoffrest[4]). Ac ist die Acylgruppe einer Karbonsäure oder der entsprechende Rest von anderen Säuren, wie Schwefelsäure, Alkylschwefelsäure, Alkylsulfonsäure, unterchlorige Säure.

Oft macht man zweckmäßig auch noch eine Einteilung in *aliphatische* und *aromatische* Nitramine. Gewissermaßen als Uebergang zwischen diesen beiden Gruppen gibt es noch eine dritte Art Verbindungen, wie Benzylnitramin, die einen aromatischen Rest, welcher

---

[1]) Die Benennung *Nitramin* wird also in zweierlei Bedeutung benutzt. In allgemeinem Sinn bezeichnet es eine beliebige Nitraminoverbindung; in speziellem Sinn wird es als Gegensatz zu Nitramid gebraucht.

[2]) Es empfiehlt sich, die Nitraminogruppe als einzelne Funktion anzusehen, und folglich „Nitramine" und nicht „Nitroamine" zu schreiben. Letztere Bezeichnung behalte man für solche Verbindungen vor, bei welchen die Nitro- und Aminogruppe nicht unmittelbar aneinander gebunden sind. Gegenwärtig werden in Registern die beiden Namen häufig verwechselt.

[3]) Der Name *Alkylnitramid* ist deutlicher als die systematische Bezeichnung *sekundäres Nitramid,* da man hierbei an ein Derivat eines sekundären Amids denken könnte.

[4]) In dieser Monographie werden Vorländers Bezeichnungen Alkyl, Alphyl und Aryl für einen beliebigen, einen aliphatischen und einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest benutzt. In älteren Abhandlungen findet man öfters die Benennung Alphylnitramine für die aromatischen Verbindungen, die jetzt Arylnitramine genannt werden. Der Name Diazosäuren ist deutlichkeitshalber vermieden worden; man vergleiche z. B. die rätselhafte Bezeichnung m-Nitrodiazo-o-toluolsäure-N-methylester für das 2-Methylnitramino-5-nitrotoluol.

nicht direkt an das Aminstickstoffatom gebunden ist, enthalten. Solche *halbaromatischen* Nitramine[1]) schließen sich in bezug auf Bildung und Eigenschaften den aliphatischen Verbindungen an.

Es ist schwer, eine scharfe Grenze zwischen *Nitraminen* und *Nitramiden* zu ziehen. Die negativ-substituierten aromatischen Nitramine, z. B. Pikrylnitramin, gleichen in ihren Eigenschaften den Nitramiden; um Willkürlichkeiten vorzubeugen, werden sie aber in dieser Schrift auf Grund ihrer Formel zu den Alkylnitraminen gerechnet werden.

Den obengenannten vier Gruppen fehlt noch der Typus der *Diacylnitramine* $(Ac)_2N \cdot NO_2$; solche Verbindungen sind nicht bekannt[2]). Ebensowenig ist die Darstellung von *Dinitroaminen*, $R \cdot N(NO_2)_2$, gelungen.

Selbstverständlich kann die Nitraminfunktion auch mit anderen Funktionen zusammen im Molekül vorkommen. Man kennt *Nitramino*-alkohole, -säuren, -ester, -nitrile, -amidine, sowie auch *Poly*-Nitramine.

Die Isomeren der Nitramine werden in einem speziellen Abschnitt besprochen werden.

II. Bildung und Darstellung.

§ 1. Uebersicht der Nitrierungsmittel und -methoden.

Da die nachher zu behandelnden Bildungsweisen vorwiegend auf der Nitrierung von Ammoniakderivaten beruhen, so folge zuerst eine Zusammenstellung der gebräuchlichen Nitrierungsmethoden, insofern sie für die Bildung und Darstellung der Nitramine Bedeutung haben.

a) Absolute Salpetersäure.

Die absolute oder reelle Salpetersäure Franchimonts ist das reine wasserfreie HNO_3, welches durch Vakuumdestillation der gewöhnlichen Salpetersäure mit Schwefelsäure gewonnen wird[3]).

---

[1]) Bei den Nitramiden ist eine Unterscheidung zwischen wahren aromatischen und halbaromatischen Verbindungen überflüssig, da das Amid-stickstoffatom — außer bei den Arylnitramiden der unterchlorigen Säure — niemals direkt an den aromatischen Kern gebunden ist.

[2]) Verbindungen wie $C_6H_2Cl_3 \cdot NCl \cdot NO_2$ gehören, nach der gewählten Einteilung, zu den Alkylnitramiden.

[3]) R. **2**, 331 (1883); **16**, 386 (1897).

260 ccm Salpetersäure (65 %, D_{15} 1 · 40) mit 420 ccm konzentrierter Schwefelsäure destilliert ergeben 220—230 g farblose absolute Salpetersäure (99,7 %, D_{15} 1 · 5204), das ist etwa 95 % der theoretischen Ausbeute.

Sie hat ein intensiv nitrierendes Vermögen und wegen der Abwesenheit von salpetriger Säure, Stickstoffoxyden und Wasser, ist ihre oxydierende Wirkung ganz zurückgedrängt.

Bei den Nitrierungen verwendet man stets einen großen Ueberschuß der Salpetersäure, um zu verhindern, daß das entstehende Wasser ihre Konzentration zu stark herabdrückt.

Gewöhnlich trägt man die Substanz — oder, um Wärmeentwicklung zu vermeiden, ihr Nitrat — in die fünf- bis zehnfache Gewichtsmenge absolute Salpetersäure ein. Zur Isolierung des Nitroprodukts kann man die Salpetersäure im Vakuum über einem säurebindenden Mittel, oder, bei beständigeren Körpern, durch Erhitzung auf dem Wasserbade vertreiben. Oefters ist es aber bequemer, die Lösung auf Eis, eventuell mit einem Karbonat vermischt, auszugießen, und alsdann das Produkt abzusaugen oder mit einem geeigneten Lösungsmittel auszuziehen.

b) Salpetersäure geringerer Konzentration und rauchende Salpetersäure.

Oft genügt eine schwächere Salpetersäure. Hat man nur rauchende Salpetersäure zur Verfügung, so lassen sich die niedrigeren Sauerstoffverbindungen durch Erhitzung oder besser durch einen Luftstrom austreiben. Ein bequemes Mittel, zuerst bei der Darstellung des Aethylnitrats angewendet[1]), ist die Hinzufügung von Harnstoff (oder Harnstoffnitrat), der durch salpetrige Säure und die niedrigen Stickstoffoxyde direkt angegriffen wird[2]). Selbstverständlich geht die Konzentration der Säure durch diese Manipulation herab, z. B. von 95 bis 88%[3]).

Van Romburgh hat bei den meisten Untersuchungen rauchende Salpetersäure verwendet. Bei Nitrierungen, wo außerdem eine Alphyl-

---

Geschützt gegen Licht und Feuchtigkeit hält sich die Säure in der Kälte mehrere Monate. Mit Hilfe von s-Dimethyloxamid läßt sich untersuchen, ob die Säure noch die erforderliche Konzentration besitzt (R. **2**, 333).

Die Darstellung der absoluten Salpetersäure, von Valentiner patentiert [D.R.P. 63207 (1891); B. **25**, IV, 878 (1892)], hat eine ausgedehnte technische Verwendung gefunden.

Statt des Namens „absolute" oder „reelle" Salpetersäure begegnet man in den Handbüchern häufig der undeutlichen Bezeichnung „höchst konzentrierte" Salpetersäure.

[1]) Millon, A. **47**, 373 (1843).

[2]) Hinsberg, B. **25**, 1093 (1892); Scholl, B. **37**, 4431 (1904).

[3]) Orton, B. **40**, 371 (1907).

gruppe durch Oxydation entfernt werden soll, ist die Anwesenheit der salpetrigen Säure sogar notwendig [1]).

c) Salpetersäure mit Schwefelsäure.

Gewöhnliche Salpetersäure, mit konzentrierter Schwefelsäure gemischt, kann bisweilen die absolute Salpetersäure ersetzen [2]). Bei schweren Nitrierungen führt diese Methode aber nicht zum Ziele [3]).

d) Salpetersäure mit Essigsäureanhydrid.

Das Essigsäureanhydrid, von Bamberger als wasserbindendes Mittel bei Nitrierungen eingeführt, gibt nach Orton mit Salpetersäure ein gut nitrierendes Gemisch.

Nach der Ortonschen Methode bringt man die essigsaure Lösung des zu nitrierenden Amins in ein Gemisch von Salpetersäure, Essigsäure und Essigsäureanhydrid [4]).

In Fällen, wo die absolute Salpetersäure allein nicht einwirkt, gelangt man bisweilen zum gewünschten Ziel durch Beimischung von Essigsäureanhydrid [5]).

e) Theoretische Menge Salpetersäure (oder Nitrat) mit einem wasserbindenden Mittel.

Im Gegensatz zu den bisher behandelten Methoden, bei welchen immer die Salpetersäure im Ueberschusse angewendet wird, gibt es mehrere Fälle, in denen man nur die theoretische Menge verwenden darf, weil die gewünschte Verbindung unbeständig gegen Salpetersäure ist.

Man löst dann z. B. das Amin in Schwefelsäure auf und gibt die erforderliche Menge Kaliumnitrat in Portionen hinzu. Thiele [6]) bevorzugt Aethylnitrat, da es allmählich durch die Schwefelsäure zersetzt wird.

Einen Spezialfall bilden diejenigen Reaktionen, bei welchen man

---

[1]) Siehe S. 373.

[2]) Franchimont, R. **6**, 144 Fußnote (1887).

[3]) Umbgrove und Franchimont, R. **16**, 387 (1897); **17**, 272 (1898).

[4]) Soc. **81**, 806 (1902); **93**, 733 (1908); B. **40**, 370 (1907).

[5]) Franchimont und Friedmann, R. **27**, 192 (1908). Vielleicht enthält dieses Gemisch Diacetylsalpetersäure; vgl. Pictet und Genequand, B. **35**, 2526 (1902).

[6]) A. **288**, 267 (1895).

das Amin als Nitrat in das wasserbindende Mittel einträgt. Bamberger[1]) benutzt hierzu Essigsäureanhydrid, Thiele[2]) Schwefelsäure.

Diese Reaktion — vom theoretischen Standpunkte durchaus das Analogon der Bildung eines Nitrosamins aus dem Nitrit oder eines Amids aus dem Acetat eines Amins — wird von Bamberger als eine direkte Wasserabspaltung angesehen:

$$R \cdot NH_2 .. HNO_3 \rightarrow R \cdot NH \cdot NO_2 + H_2O.$$

Aber auch wenn man annimmt, daß die erste Phase der Reaktion in einer Salpetersäureabspaltung besteht, so hat man doch jedenfalls den großen Vorzug, daß jedes Molekül Amin sofort in seiner unmittelbaren Nähe ein Molekül Salpetersäure findet, mit dem es reagieren kann.

f) Aethylnitrat[3]).

Die Nitrierungsmethode Angelis — Anwendung des Aethylnitrats in Gegenwart von Natriumäthylat oder metallischem Natrium — ist sehr empfehlenswert in den Fällen, wo das Nitramin sich zwar leicht bildet, aber bei den obengenannten Methoden ihrer Säureempfindlichkeit zufolge zersetzt wird. Man erhält nämlich das Natriumderivat des Nitramins.

Die Reaktion ist der Claisenschen alkalischen Nitrosierung mittels Amylnitrit analog:

$$XH + NO_2OR = XNO_2 + HOR$$
$$XH + NOOR = XNO + HOR.$$

g) Einfache und gemischte Säureanhydride der Salpetersäure.

Zum Schlusse mögen noch einige Methoden von bloß theoretischem Interesse erwähnt werden.

Stickstoffpentoxyd, in ätherischer Lösung mit einem Ueberschusse eines aromatischen Amins reagierend, bildet das Nitramin[4]).

Das gasförmige *Nitrylchlorid* NO_2Cl ist imstande, Anilin zu einem kleinen Teile in Phenylnitramin zu verwandeln[5]).

---

[1]) B. **28**, 400, 535 (1895).

[2]) A. **288**, 267 (1895). Vgl. auch Franchimont, R. **6**, 144 (1887).

[3]) Angeli, Diese Sammlung **13**, 17 (1908); **17**, 22 (1911); R.A.L. **5**, I, 120 (1896); Angeli und Maragliano, R.A.L. [5] **14**, II, 127 (1905).

[4]) Bamberger, B. **27**, 584 (1894); **28**, 399 (1895); Hoff, A. **311**, 91 (1900).

[5]) Bamberger, B. **27**, 668 (1894).

Benzoylnitrat kann mit sekundären Aminen auf zwei verschiedene Weisen, nämlich benzoylierend oder nitrierend, reagieren[1]):

$$R_2NH + C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot NO_2 \begin{array}{l} \rightarrow R_2N \cdot CO \cdot C_6H_5 + HNO_3 \\ \rightarrow R_2N \cdot NO_2 + C_6H_5 \cdot COOH. \end{array}$$

Im letzteren Falle bilden sich Nitramine.

§ 2. Bildungsweisen der primären Nitramine (Monoalkylnitramine).

a) Nitrierung der primären Amine.

$$R \cdot NH_2 \rightarrow R \cdot NH \cdot NO_2.$$

Die einfachen Monoalphylamine, wie Methylamin und seine Homologen, lassen sich nicht durch direkte Nitrierung in die Nitramine überführen. Nur beim Guanidin, welches gewissermaßen als primäres aliphatisches Amin zu betrachten ist, gelang die Reaktion unter Bildung des asymm. *Nitroguanidins*[2]). Wahrscheinlich ist auch das beim Nitrieren von Arginin entstehende *Nitroarginin* ein primäres Nitramin[3]).

In der aromatischen Reihe ist die direkte Nitrierung manchmal zur Darstellung der Nitramine recht gut geeignet. Besonders bei Anilinen, deren *ortho*- oder *para*-Stellungen durch negative Gruppen eingenommen sind, hat man diese Methode öfters angewendet.

Orton[4]) nitrierte zahlreiche halogenierte Aniline, Zincke[5]) die *o*- und *p*-Nitraniline und Amidobenzolsulfonsäuren, Witt[6]) das 2,6-Dichlor-4-nitroanilin und das Pikramid, während Scholl[7]) die Methode auf mehrere Aminoderivate des Anthrachinons anwendete.

Ohne freie Salpetersäure zu benutzen, hat Bamberger, teilweise zusammen mit Hoff, mehrere aromatische Amine der direkten Nitrierung unterworfen, indem er Stickstoffpentoxyd[8]) und Nitrylchlorid[9]) als nitrierende Agenzien anwendete oder auch das Nitrat des Amins in Essigsäure eintrug[10]).

---

[1]) Francis, Soc. **89**, 1 (1906); Butler, B. **39**, 3804 (1908).

[2]) Jousselin, C. r. **85**, 548 (1877); **88**, 814, 1086 (1879); Pellizari, G. **21**, II, 405 (1891); Franchimont, R. **10**, 231 (1891); Thiele, A. **270**, 1 (1892).

[3]) Kossel und Kennaway, H. **72**, 486 (1911); Kossel und Cameron, H. **76**, 457 (1912); Wechsler, H. **78**, 53 (1912).

[4]) Siehe mitunter: Soc. **81**, 806 (1902).

[5]) A. **339**, 202 (1905).

[6]) B. **41**, 3094 (1908); **42**, 2958 (1909).

[7]) B. **37**, 4427 (1904).

[8]) B. **27**, 584 (1894); **28**, 399 (1895); A. **311**, 91 (1900).

[9]) B. **27**, 668 (1894).

[10]) B. **28**, 400 (1895); A. **311**, 99 (1900).

Angeli und Maragliano[1]) erhielten Phenylnitramin aus Anilin und Aethylnitrat in ätherischer Lösung bei Anwesenheit von Natrium.

Die Nitrierungen des Anilins mittels Nitrylchlorid und Aethylnitrat sind theoretisch wichtig, weil das Phenylnitramin, aus dem Chlorid und dem Ester der Salpetersäure mit einem Amin entstanden, sich hierdurch als ein substituiertes Amid der Salpetersäure kennzeichnet:

$$C_6H_5 \cdot NH\boxed{H + Cl}NO_2 \quad \text{und} \quad C_6H_5 \cdot NH\boxed{H + C_2H_5O}NO_2.$$

b) Spaltung der Alphylnitramide und einiger Arylalphylnitramine.

Die Alphylnitramide werden durch heiße Alkalien — manche zyklische Nitramide bereits durch siedendes Wasser — gespalten, unter Bildung von primären Nitraminen und Säuren (Karbon- oder Sulfonsäuren):

$$\begin{array}{l} Ac\text{-}\,|\,\text{-}N(NO_2)\cdot R \\ HO\text{-}\,|\,\text{-}H \end{array}.$$

Viel glätter als mit Alkalien läßt sich diese Spaltung mit *Ammoniak* erzielen; bei aliphatischen Verbindungen gelingt dieselbe schon in der Kälte. Neben dem primären Nitramin (als Ammoniumsalz) bildet sich sodann ein Amid:

$$\begin{array}{l} Ac\text{-}\,|\,\text{-}N(NO_2)\cdot R \\ NH_2\text{-}\,|\,\text{-}H \end{array}.$$

Arbeitet man mit wäßrigem Ammoniak, so bleibt das Ammoniumsalz des Nitramins in der Lösung; dasselbe fällt aber aus, wenn man die Reaktion in trockener ätherischer[2]) Lösung ausführt.

Diese von Franchimont und Klobbie[3]) entdeckte Spaltung hat sowohl bei der Darstellung primärer Nitramine als auch zur Konstitutionsbestimmung der Nitramide bereits viele Dienste geleistet.

Auch bei *Arylalphylnitraminen*, welche durch die Anwesenheit negativer ortho- und para-Substituenten[4]) den Charakter der Alphylnitramide besitzen, läßt sich dieselbe Reaktion durchführen.

---

[1]) R.A.L. [5] **14**, II, 127 (1905).

[2]) Löst sich das Nitramid zu wenig in Aether, so benutzt man z. B. Benzol, Methyl- oder Aethylalkohol.

[3]) R. **7**, 343 (1888).

[4]) *Meta*-Substituenten beeinflussen die Beweglichkeit der Nitraminogruppe nur wenig. Das 3,5-Dinitro-2,4,6-trimethyl-phenylmethylnitramin z. B. wird von siedenden Alkalien nicht angegriffen (Klobbie, R. **6**, 34 [1887]).

Pikrylmethylnitramin z. B. wird in der Wärme durch Ammoniak und Amine glatt zersetzt. Die Spaltung durch Anilin oder durch p-Toluidin ergibt das Methylnitramin in so guter Ausbeute, daß sie als Darstellungsmethode dieser Verbindung geeignet ist[1]).

c) Oxydation der Diazotate.

$$Ar \cdot N : NOK \rightarrow Ar \cdot N : NOOK.$$

Den ältesten und einfachsten Repräsentanten der Monoarylnitramine, das Phenylnitramin, erhielten Bamberger[2]) sowie Hinsberg[3]) durch Oxydation des Diazobenzols in alkalischer Lösung.

Bamberger benutzte Ferricyankalium[4]) und Kaliumpermanganat[5]) zur Oxydation. Die beste Ausbeute, 80%, erhielt er beim Eintragen des Isodiazobenzolkaliums (Antidiazotat) in eine alkalische Ferricyankaliumlösung[6]).

Die genannte Reaktion hat zur Darstellung der *Monoarylnitramine* eine ausgedehnte Verwendung gefunden. In allen Fällen, in denen die direkte Nitrierung der Aniline nicht gelingt oder zugleich unerwünschte Nitrogruppen in den Kern bringen würde, muß man den Umweg über die Diazoverbindung nehmen.

Methylnitramin und Benzylnitramin bilden sich auf dieselbe Weise durch Oxydation der entsprechenden Isodiazotate[7]).

Die Oxydation der Isodiazoverbindungen kann auch mit Chlorkalk zustande gebracht werden[8]).

Lenz erwähnt die Bildung eines Nitramins aus einer normalen Diazoverbindung; eine Dibromdiazobenzolsulfonsäure gab mit Chlorkalk ein Diazohypochlorit, das durch Salzsäure in ein Nitramin übergeführt wurde[9]).

---

[1]) v. Romburgh, vgl. S. 415.

[2]) Ch. Z. **16**, 185 (1892).

[3]) B. **25**, 1092 (1892).

[4]) Bamberger und Storch, B. **26**, 471 (1893).

[5]) Bamberger und Landsteiner, B. **26**, 482 (1893).

[6]) Bamberger, B. **27**, 915 (1894).

[7]) Thiele, A. **376**, 254, 256 (1910).

[8]) Zincke und Kuchenbecher, A. **330**, 11, 29 (1904). Für diese Reaktion wird die folgende, unnötig verwickelte Erklärung gegeben:

$$Ar \cdot N : NOH \rightarrow Ar \cdot N(OH) \cdot N(OH)_2 \rightarrow Ar \cdot NH \cdot N(O)(OH)_2 \rightarrow Ar \cdot NH \cdot NO_2.$$

[9]) Lenz, A. **330**, 37 (1904); Zincke (A. **330**, 6) erklärt diese Reaktion auf folgende Weise:

$$Ar \cdot N_2OH \rightarrow Ar \cdot N(OCl) \cdot N(OH)_2 \text{ (Diazohypochlorit)}. \quad 2HCl +$$
$$+ Ar \cdot N(OCl) \cdot N(OH)_2 \rightarrow Ar \cdot N(Cl) \cdot N(OH)_2 \rightarrow Ar \cdot N : NOOH \rightarrow Ar \cdot NH \cdot NO_2.$$

d) Spezielle Bildungsweisen.

Berg[1]) beobachtete eine bemerkenswerte Nitraminbildung aus chlorierten Aminen mit Silbernitrit:

$$R \cdot NH \cdot Cl + AgNO_2 = R \cdot NH \cdot NO_2 + AgCl.$$

Diese Reaktion, nur beim Amylchloroamin ausgeführt, lieferte in geringer Ausbeute das Nitramin.

Eine Reaktion, welche stark an die obengenannte Oxydation der Diazoverbindungen erinnert, ist die Bildung des Nitroguanidins aus Nitrosoguanidin bei der Behandlung mit Permanganat in saurer Lösung[2]).

Zum Schluß möge hier noch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf *Ketoxime* erwähnt werden. Gewöhnlich bildet sich bei dieser Reaktion ein Pseudonitrol oder man bekommt das ursprüngliche Keton zurück.

Einige Ketoxime[3]) werden jedoch von salpetriger Säure in Verbindungen übergeführt, welche durchweg als *Nitrimine*[4]) $(R)(R')C{:}N \cdot NO_2$, bisweilen auch als *Enylnitramine*[5]) aufgefaßt werden. Andere Forscher erkennen denselben unter dem Namen *Pernitroso*-Verbindungen[6]) dagegen abweichende Formeln zu.

Da die Nitrimine zu einer ganz speziellen Klasse gehören — ebenso wie die Imine und Nitrile eine besondere Gruppe der Amine bilden — und da außerdem ihre Konstitution noch nicht sicher festgestellt ist, so werden sie in dieser Monographie außer Betracht gelassen.

e) Indirekte Nitrierung primärer Amine als Darstellungsmethode der Monoalphylnitramine.

Die primären aliphatischen Amine lassen sich nicht unmittelbar nitrieren. Man kann jedoch die Nitrogruppe durch eine Operation einführen, welche als indirekte Nitrierung zu bezeichnen ist.

---

[1]) A. ch. [7] **3**, 358 (1894).

[2]) Thiele, A. **273**, 139 (1893).

[3]) Die Oxime von Pinakolin, Kampher, Kamphenon, Fenchon, Menthon, Tanaceton, Mesityloxyd, Santonin usw.

[4]) Hantzsch und Dollfus, B. **35**, 260 (1902). Scholl, A. **338**, 1 (1905); **345**, 363 (1906).

[5]) Tiemann, B. **28**, 1079 (1895); Mahla und Tiemann, B. **29**, 2807 (1896).

[6]) Vgl. Angeli und Rimini, B. **28**, 1077 (1895); G. **25**, I, 406 (1895); Angelucci, G. **35**, II, 398 (1905); Angeli und Castellana, R.A.L. **14**, I, 669 (1905); Forster, Trotter und Weintroube, Soc. **99**, 1984 (1911).

Obgleich dieser Prozeß bloß eine Kombination von Bildungsweisen der Nitramine und Nitramide darstellt, so verdient er dennoch eine besondere Besprechung. Steht man doch in der Praxis gewöhnlich vor der Aufgabe, aus einem gegebenen Amin das Nitramin darzustellen.

Man führt dann eine Hilfsgruppe (Acyl) ein, welche man nach der Nitrierung wieder entfernt:

$$R \cdot NH_2 \rightarrow R \cdot N\begin{matrix}Ac\\H\end{matrix} \rightarrow R \cdot N\begin{matrix}Ac\\NO_2\end{matrix} \rightarrow R \cdot N\begin{matrix}H\\NO_2\end{matrix}.$$

Da zur Durchführung dieser Reaktion erfordert wird, daß das Alphylamid sich glatt nitrieren läßt, so ist es nicht gleichgültig, welche Hilfsgruppe in das Amin eingeführt wird.

Ganz allgemein scheint die Acylgruppe der Methyl- oder Aethylkohlensäure, das ist also $\cdot COOR$, sich hierzu zu eignen.

Man stellt sich also aus dem gegebenen Amin mit Chlorameisensäureester ein Urethan, $R \cdot NH \cdot COOCH_3$, dar. Dasselbe wird durch absolute Salpetersäure in das Nitramid $R \cdot N(NO_2) \cdot COOCH_3$ übergeführt, welches bei der „Ammoniakspaltung" das gewünschte Nitramin ergibt:

$$\begin{matrix}R \cdot N(NO_2)\text{-}\vdots\text{-}COOCH_3\\ H\text{-}\vdots\text{-}NH_2\end{matrix}.$$

Auf diese Weise haben Franchimont und seine Schüler die niedrigeren Glieder der primären Nitramine (die Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Butyl- und Hexylverbindungen) dargestellt, sowie aus mehreren Diaminen die entsprechenden *Dinitramine* gewonnen [1]).

Nach demselben Schema erhielten Hantzsch und Metcalf [2]) aus dem Glycinester den *Nitramino-essigsäureester.*

Die einfacheren Glieder der Nitramine lassen sich auch sehr gut mit Hilfe der Oxalyl-derivate der Amine darstellen [3]). Hierzu werden die Amine mit Oxalsäureester in die Amide übergeführt, welche dann nitriert und schließlich mit Ammoniak gespalten werden, z. B.:

$$CH_3 \cdot NH_2 \rightarrow \begin{matrix}CONHCH_3\\ \vdots\\ CONHCH_3\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}CON(NO_2)CH_3\\ \vdots\\ CON(NO_2)CH_3\end{matrix} + 4NH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{matrix}CONH_2\\ \vdots\\ CONH_2\end{matrix} + 2CH_3 \cdot NH \cdot NO_2 \,..\, NH_3.$$

---

[1]) Für die betreffende Literatur vergleiche man die Tabelle, S. 452.

[2]) B. **29**, 1684 (1896).

[3]) Franchimont und Klobbie, R. **8**, 295 (1889); Umbgrove und Franchimont, R. **16**, 388 (1897); **17**, 270 (1898).

§ 3. Bildungsweisen der primären Nitramide (Monoacylnitramine).

Nitrierung einfacher Amide.

$$Ac \cdot NH_2 \rightarrow Ac \cdot NH \cdot NO_2.$$

Die primären (sauren) Nitramide sind im allgemeinen schwer zugängliche Körper, da die Mehrzahl der unsubstituierten Amide beim Nitrieren — vielleicht nach intermediärer Bildung der Nitramide — weitgehend zersetzt werden[1]. Und doch ist die Nitrierung der Amide die einzige zur Verfügung stehende Methode, denn die umgekehrte Reaktion, die Acylierung des Nitramids — $NH_2 \cdot NO_2 \rightarrow Ac \cdot NH \cdot NO_2$ — scheitert auf seine Zersetzlichkeit[2].

Die Zahl der bisher bekannten primären Nitramide ist daher nicht groß und beschränkt sich auf einige Derivate der Schwefelsäure, des Urethans und des Harnstoffs.

Der einzige rein anorganische Vertreter dieser Klasse ist das *Nitrosulfamid* $NH_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot NO_2$, welches von Ephraim und Lasocki[3] aus Sulfamid mit Salpeterschwefelsäure dargestellt wurde.

Das Biuret läßt sich nitrieren zu *Nitrobiuret*

$$NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NO_2,$$

welches unter dem Einflusse absoluter Salpetersäure noch eine zweite Nitrogruppe, in symmetrischer Stellung zur ersten, aufnimmt[4]. Aus dem Dicyandiamid bildet sich *Nitrodicyandiamidin*[5].

Es gibt viele Fälle, wo zwar die Nitramide sich leicht bilden, aber gleich nachher durch den Ueberschuß der Salpetersäure zersetzt werden; man soll also nur die theoretische Menge des nitrierenden Agens anwenden. Zu diesem Zwecke versetzt man nach Thiele und Lachman[6] die schwefelsaure Lösung des Amids mit der äquimolekularen Menge Aethylnitrat, oder, falls das Amid leicht ein Nitrat gibt, trägt man dieses in konzentrierte Schwefelsäure ein. Au-

---

[1]) Franchimont, R. **6**, 140 (1887).

In solchen Fällen, wo die Säureempfindlichkeit der Nitramide an dem Mißlingen der Reaktion schuld ist, könnte man vielleicht die Angelische ‚alkalische Nitrierung' (S. 365) anwenden.

[2]) Thiele und Lachman, A. **288**, 275 (1895).

[3]) B. **44**, 395 (1911).

[4]) Thiele und Uhlfelder, A. **303**, 95, 97 (1898).

[5]) Thiele und Uhlfelder, A. **303**, 108 (1898).

[6]) A. **288**, 267 (1895).

diese Art und Weise lassen sich Harnstoff, Urethan und ihre Derivate glatt nitrieren.

Aus der aromatischen Reihe sind nur einige substituierte Nitroharnstoffe bekannt.

Die einfachen aromatischen Amide, z. B. der Benzoesäure, der Phenylessigsäure und der Phenylpropionsäure [1]) werden nur im Benzolkern nitriert. Das Benzolsulfamid dagegen ergibt mittels Salpeterschwefelsäure das zugehörige Nitramid $C_6H_5SO_2 \cdot NH \cdot NO_2$ [2]).

§ 4. Bildungsweisen der sekundären Nitramine (Dialkylnitramine).

a) Nitrierung sekundärer Amine.

$$RR'NH \rightarrow RR'N \cdot NO_2.$$

Bei den sekundären aliphatischen Aminen gelingt die unmittelbare Nitrierung gewöhnlich nicht [3]). Doch kann die Anwesenheit negativer Substituenten in den Kohlenwasserstoffresten die Nitrierbarkeit hervorrufen, wie Franchimont und Dubsky [4]) kürzlich bei der Iminodiessigsäure, sowie bei deren Ester, Amid, Nitril und Imid gefunden haben; mit reeller Salpetersäure bilden sich die *Nitriminodiessigsäure* $(CO_2H \cdot CH_2)_2N \cdot NO_2$ und ihre Derivate. Das Sarkosinchlorhydrat liefert, wenn es der Wirkung von Salpeterschwefelsäure ausgesetzt wird, in geringer Ausbeute *Nitrosarkosin* [5]) $CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Bisweilen läßt sich auch bei einfachen Aminen die Nitrierung durchführen, wenn man ihre salpetersauren Salze in Essigsäureanhydrid einträgt. Auf diese Weise erhielten Bamberger und Kirpal [6]) in geringer Ausbeute die Nitroderivate des Dimethylamins und des Piperidins.

In der aromatischen Reihe eignet sich die direkte Nitrierung sekundärer Amine $Ar \cdot NH \cdot R$ oft sehr gut für die Darstellung der zugehörigen Nitramine. Hierbei ist zu beachten, daß der Benzolkern natürlich zu gleicher Zeit nitriert wird, falls er nicht schon genügend substituiert ist.

So werden das Methyl- und das Aethylanilin von rauchender Salpetersäure in die Nitramine übergeführt, indem zugleich drei Nitrogruppen in den Kern eintreten [7]). Die zahlreichen Arylalphylnitramine

[1]) Taverne, R. **16**, 253 (1897).

[2]) Hinsberg, B. **25**, 1092 (1892).

[3]) Franchimont, R. **2**, 336 (1883).

[4]) Versl. Amst. Juni 1912.

[5]) Paulmann, Arch. der Pharm. **232**, 629 (1894). Eigentümlicherweise gelang diese Nitrierung nur beim Chlorhydrat und nicht beim freien Sarkosin.

[6]) B. **28**, 535 (1895).

[7]) v. Romburgh, R. **2**, 110, 111 (1883).

Blanksmas[1]) wurden zum größten Teil durch Behandlung der Monomethyl- und Aethylaniline mit absoluter Salpetersäure erhalten.

Auch durch *Benzoylnitrat*, $C_6H_5 \cdot COO \cdot NO_2$, lassen sich die Alphylaniline — wie Methylanilin[2]), Aethylanilin[3]) und Methyl-p-toluidin[3]) — in ihre Nitramine verwandeln.

Die *Diarylamine* hat man bisher noch nicht am Stickstoff nitrieren können. Nehmen wir als einfachstes Beispiel das Diphenylamin; dieses wird von Salpetersäure in das Dipikrylamin übergeführt, ohne daß sich jedoch eine Nitrogruppe an den Aminstickstoff bindet.

b) Einwirkung von Salpetersäure auf Dialphylaniline.

$$Ar \cdot N\begin{matrix}R\\R\end{matrix} \rightarrow Ar \cdot N\begin{matrix}NO_2\\R\end{matrix}.$$

Wird Dimethylanilin mit rauchender Salpetersäure erhitzt, so bildet sich unter heftiger Gasentwicklung das *Pikrylmethylnitramin*[4]):

$$C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \rightarrow (NO_2)_3C_6H_2 \cdot N(NO_2)(CH_3).$$

Unter gleichzeitiger Kernnitrierung wird also die eine der beiden Methylgruppen wegoxydiert und durch NO_2 ersetzt.

Diese Reaktion, welche zur Entdeckung der Nitramine führte, ist ganz allgemein anwendbar; man hat dieselbe bei zahlreichen Dimethyl- und Diäthylanilinen[5]) sowie bei einigen alphylierten Diaminen durchgeführt[6]). Immer hat das eine der beiden Alphyle seinen Platz für eine Nitrogruppe einzuräumen.

Ist die Salpetersäure zu verdünnt oder die Temperatur zu niedrig, so bildet sich oft das *Nitrosamin*[7]). Dies kann nicht befremden, da sich höchstwahrscheinlich intermediär das Monoalphylanilin bildet, und dieses der salpetrigen Säure — welche aus der oxydierend wirkenden Salpetersäure entsteht — ausgesetzt ist.

Es verdient Beachtung, daß zur Einleitung der Oxydation die Anwesenheit einer Spur salpetriger Säure — eventuell niedriger Stick-

---

[1]) Vgl. z. B. Blanksma, R. **21**, 265, 269, 327, 428 (1902).

[2]) Francis, Soc. **89**, 3 (1906).

[3]) Butler, B. **39**, 3804 (1906).

[4]) v. Romburgh, R. **2**, 103 (1883).

[5]) v. Romburgh, R. **2**, 112 (1883); **3**, 392 (1884); Grimaux und Lefèvre, C. r. **112**, 727 (1891); Pinnow, B. **30**, 837 (1897); Sommer, J. pr. [2] **67**, 520 (1903).

[6]) v. Romburgh, R. **5**, 243 (1886); **6**, 365 (1887); **7**, 1 (1888).

[7]) v. Romburgh, B. **29**, 1016 (1896); Versl. Amst. **19**, 955 (1911); Reverdin und de Luc, Bl. [4] **3**, 126 (1908); Reverdin, Bl. [4] **9**, 44 (1911).

stoffoxyde — unbedingt nötig ist[1]). Ganz reine Salpetersäure, sowie die gewöhnliche Säure, welche man mittels Harnstoff von HNO_2 befreit hat, erweisen sich als unfähig zur Oxydation; eine kleine Menge salpetriger Säure genügt aber, um die Reaktion in Gang zu setzen.

Eine vollständige Erklärung der Reaktion kann man nicht geben, da die Zwischenprodukte nicht bekannt sind. Grimaux und Lefèvre[2]) meinten bei der Nitrierung des Dimethylanisidins eine intermediäre Verbindung von der Formel $Ar \cdot N{<}^{CH_2 \cdot NO_2}_{CH_3}$ erhalten zu haben, welche jedoch von v. Romburgh[3]) als ein Nitrosamin $Ar \cdot N{<}^{NO}_{CH_3}$ erkannt wurde.

c) Alkylierung[4]) der primären Nitramine.

$$R \cdot N^{H}_{NO_2} \rightarrow R \cdot N^{R'}_{NO_2}.$$

Da die primären Nitramine ein leicht bewegliches (saures) Wasserstoffatom enthalten, so möchte ihre Alkylierung ganz einfach erscheinen. Die große Schwierigkeit besteht aber darin, daß sich bei Anwendung der verschiedensten Alkylierungsmittel stets mehrere Isomeren zugleich bilden. So hat man öfters beobachtet, daß neben dem normalen sekundären Nitramin auch eine isomere[5]) Verbindung, der man gewöhnlich die Formel $R \cdot N : N^{O}_{OR}$ zuschreibt, entsteht. Außerdem scheint sich bei mehreren Alkylierungen noch ein drittes, höchst unbeständiges Isomeres[6]) zu bilden. Da diese Isomeren nachher besonders behandelt werden, mögen jetzt die Alkylierungsmethoden, welche zur Nitramindarstellung geeignet sind, im kurzen besprochen werden.

Halogenalkyl. Zur Alkylierung kommen in erster Linie die Jodalkyle in Betracht, welche man auf die Metallderivate der primären Nitramine einwirken läßt:

$$R \cdot NNO_2Me + R'J = R \cdot N(NO_2)R' + MeJ.$$

[1]) Sommer, J. pr. [2] **67**, 521 (1903); v. Romburgh und Jansen, Versl. Amst. **19**, 955 (1911).

[2]) C. r. **112**, 727 (1891).

[3]) C. r. **113**, 505 (1891).

[4]) Alkylierung in allgemeiner Bedeutung, also Einführung eines Alphyls oder Aryls.

[5]) Alkylisonitramin-alkylester, sowie Sauerstoff- oder β-Ester genannt; vgl. S. 433.

[6]) Vgl. S. 437.

Arbeitet man mit dem Kalium- oder Natriumsalz, so erhält man hauptsächlich das sekundäre Nitramin; das Isomere aber entsteht in größerer Menge aus dem Silbersalz. Deswegen zieht man zur Darstellung des Nitramins gewöhnlich die Kaliumverbindung vor; man erhitzt dieselbe am Rückflußkühler oder im Rohr mit einer alkoholischen Jodalkyllösung.

Mehrere primäre Nitramine sind auf diese Weise alkyliert worden, nicht nur mit Jodmethyl, sondern auch einige mit Aethyl-, Propyl-, Isopropyljodid und mit Benzylchlorid.

Einige gemischte Dialkylnitramine[1]) $RR'N \cdot NO_2$ hat man auf zwei verschiedene Weisen, durch Einführung von R und von R', dargestellt. Die Erfahrung, daß die auf beiden Wegen gewonnenen Produkte stets identisch waren, bildet die beste Stütze für die Formel der sekundären Nitramine.

Da zu den Alkylierungen, im allgemeinen Sinne genommen, auch die Einführung aromatischer Kohlenwasserstoffreste gehört, so sei hier noch die Einwirkung des Pikrylchlorids auf die Kaliumsalze des Methyl-[2]), Aethyl-, Propyl- und Butylnitramins[3]) erwähnt; es bilden sich die entsprechenden Pikryl-alphylnitramine.

Diazomethan. Degner und v. Pechmann[4]) haben die Einwirkung des Diazomethans auf Methylnitramin in ätherischer Lösung untersucht; sie erhielten das Dimethylnitramin in theoretischer Ausbeute. Das Phenylnitramin, in derselben Weise methyliert, ergab hauptsächlich die isomere Verbindung, den sog. Sauerstoffester.

Dimethylsulfat. Auch das Ullmannsche Methylierungsmittel hat sich hier bewährt. Die Kaliumverbindung des Aethylendinitramin z. B. läßt sich von diesem Reagens mit guter Ausbeute in das Aethylenbismethylnitramin überführen[5]), während die Anwendung des Methyljodids nur ein Gemisch der Mono- und Dimethylverbindungen liefert. Phenylnitraminkalium gibt bei der Behandlung mit Methylsulfat Phenylmethylnitramin und dessen Isomere[6]).

---

[1]) Methyläthylnitramin, Methylbutylnitramin und p-Nitrobenzylmethylnitramin (R. **14**, 236, 246; **16**, 395; B. **31**, 181).

[2]) v. Romburgh, R. **8**, 215 (1889).

[3]) Franchimont, R. **29**, 298 (1910).

[4]) B. **30**, 647 (1897).

[5]) Backer, R., **31**, 171 (1912).

[6]) Backer, R., **31**, 180 (1912).

d) Einwirkung absoluter Salpetersäure auf Dialkylamide.

$$Ac \cdot NR_2 + NO_2 \cdot OH = Ac \cdot OH + NO_2 \cdot NR_2.$$

Die Dialphylamide können auf zwei verschiedene Weisen mit Salpetersäure reagieren. Einmal kann sich die in der Ueberschrift dargestellte bemerkenswerte Reaktion — eine Vertreibung des organischen Acyls durch die NO_2-Gruppe der Salpetersäure — vollziehen, oder es ist möglich, daß die eine der beiden Alphylgruppen oxydiert und durch NO_2 ersetzt wird:

$$Ac \cdot NR_2 \begin{matrix} \rightarrow (NO_2)NR_2 & (I) \\ \rightarrow Ac \cdot N(NO_2)R & (II) \end{matrix}.$$

Nach der ersten Reaktion gewann Franchimont[1]) aus dem a,a-Dimethylharnstoff das *Dimethylnitramin*, den ersten Vertreter der aliphatischen Nitramine:

$$\left.\begin{matrix} (CH_3)_2N\text{-}\vdots\text{-}CONH_2 \\ NO_2\text{-}\vdots\text{-}OH \end{matrix}\right\} = CO_2 + NH_2.$$

Welche der beiden genannten Reaktionen ein beliebiges Dialphylamid erleiden wird, ist schwer im voraus zu sagen, aber immerhin sind doch einige Regelmäßigkeiten zu erkennen.

Die Dimethylamide der Schwefelsäure[2]), der Sulfonsäuren[3]), der aliphatischen[4]) und aromatischen[5]) Karbonsäuren, sowie die methylierten Harnstoffe[6]) werden sämtlich in Dimethylnitramin und Säure gespalten[7]). Das einzige der untersuchten Dimethylamide, welches der zweiten Reaktion (Oxydation) unterliegt, ist das Dimethylurethan[8]).

Von den Diäthylamiden wird der a,a-Diäthylharnstoff[9]) unter Diäthylnitraminbildung „gespalten"; die Amide der Sulfonsäuren[10]) werden jedoch „oxydiert".

---

[1]) R. **2**, 123 (1883); **3**, 225 (1884).

[2]) Franchimont, R. **3**, 420 (1884).

[3]) v. Romburgh, R. **3**, 9 (1884); Franchimont und Klobbie, R. **5**, 279 (1886).

[4]) Franchimont, R. **2**, 343 (1883); **4**, 203, 208 (1885); Franchimont und Klobbie, R. **6**, 245 (1887).

[5]) Taverne, R. **17**, 193, 195 (1898); Montagne, R. **19**, 71 (1900).

[6]) Franchimont, R. **2**, 123 (1883); **3**, 224, 228, 229 (1884).

[7]) Wenigstens, falls die Amidfunktion unter den Versuchsbedingungen überhaupt angegriffen wird; vgl. S. 377, Fußnote 2.

[8]) Franchimont, R. **3**, 218, Fußnote (1884); Franchimont und Klobbie, R. **8**, 298, 299 (1889).

[9]) Franchimont, R. **6**, 149 (1887).

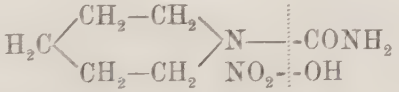
[10]) Franchimont und Klobbie, R. **5**, 280 (1886); v. Romburgh, R. **3**, 12 (1884).

Faßt man die erwähnten Tatsachen zusammen, so könnte man folgern, daß sich die *Dimethylamide* besser als die *Diäthylamide* zur „Spaltungsreaktion" eignen. Was den Einfluß der Säurereste[1]) anbetrifft, so erkennt man, daß die *Harnstoffe* am leichtesten, die *Sulfamide* etwas schwieriger und die *Urethane* am wenigsten *„spaltungsfähig"* sind; die letzteren — die Urethane — werden, soweit keine sterischen Einflüsse die Reaktion verhindern, sämtlich „oxydiert".

In allen obengenannten Fällen — außer bei den aromatischen Sulfamiden — hat man die Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur mit absoluter Salpetersäure durchgeführt. Es versteht sich, daß es auch vorkommen kann, daß unter solchen Umständen keine der besprochenen Reaktionen stattfindet[2]).

Es wäre interessant zu untersuchen, inwiefern die äußeren Umstände (Temperatur, Konzentration der Salpetersäure) die Wahl zwischen den beiden Reaktionen beeinflussen, und ob es möglich ist, die Oxydation durch Harnstoffzugabe zu verhindern oder mittels einer Spur salpetriger Säure hervorzurufen.

Oben war nur die Rede von den Dimethyl- und Diäthylamiden. Aber auch die Acylderivate anderer sekundärer Amine, z. B. der zyklischen Amine wie Piperidin und Piperazin, können in gleicher Weise gespalten werden. Der Piperylharnstoff gibt bei der Behandlung mit absoluter Salpetersäure das Nitropiperidin[3]):



---

[1]) Der Einfluß der Negativität dieser Säureradikale wurde von Franchimont in einer Zusammenfassung über die „Einwirkung der Salpetersäure auf die Mono- und Dimethylamide" besprochen (R. **15**, 61 [1896]).

[2]) Z. B. das *Dimethylamid* und das *Diäthylamid* der *Trichloressigsäure* (Franchimont und Klobbie, R. **6**, 244, 245), das *Tetramethyloxamid* (Franchimont und Rouffaer, R. **13**, 335) und die Ester der *Dimethyloxaminsäure* (Franchimont und Klobbie, R. **8**, 304) werden bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht angegriffen. Beim *Diisopropylurethan* scheinen sterische Einflüsse die Einwirkung der Salpetersäure zu verhindern (Franchimont, R. **24**, 413, Fußnote [1905]).

Die Dimethylamide der *o*-, *m*- und *p*-Tolylsäuren werden nur im Benzolkern nitriert (v. Scherpenzeel, R. **20**, 149).

Der *Piperazyldiharnstoff* scheint an den freien NH_2-Gruppen angegriffen zu werden (W. A. v. Dorp d. J., R. **28**, 69).

[3]) Franchimont und Klobbie, R. **8**, 302 (1889).

Das Dinitropiperazin[1]) entsteht in analoger Weise aus dem Dibenzolsulfonpiperazin $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N : (CH_2)_4 : N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$.

Auch auf mehrere Arylalphylamide, z. B. Acetmethyltoluid, $CH_3CO \cdot N(CH_3)(\cdot C_6H_4 \cdot CH_3)$, ist dieselbe Reaktion angewendet worden; unter Abspaltung der Acylgruppe bilden sich die im Kern nitrierten Nitramine[2]).

e) Einwirkung von Salpetersäure auf Nitrosamine.

$$RR'N \cdot NO + NO_2 \cdot OH = RR'N \cdot NO_2 + NO \cdot OH.$$

Die aromatischen Nitrosamine werden beim Erhitzen mit hinreichend starker Salpetersäure in die Nitramine übergeführt[3]). Diese Reaktion kann bisweilen zur Identifizierung der Nitrosamine dienen und wird mitunter auch zur Darstellung der reinen Nitramine angewendet[4]).

Man könnte die Reaktion als einen Spezialfall der vorhergehenden Bildungsweise (d) ansehen. Ist ja das Nitrosamin ein Dialkylamid der salpetrigen Säure, welches also von der Salpetersäure in der oben besprochenen Weise gespalten werden kann.

Man würde aber auch an eine Oxydation[5]) des Nitrosamins durch die Salpetersäure denken können.

Während diese beiden Erklärungen „Substitution“ und „Oxydation“, auch für die analoge Bildung der Nitrokohlenwasserstoffe aus den Nitrosoverbindungen gelten, gibt es für die jetzt betrachtete Reaktion noch eine dritte Möglichkeit. Bedenkt man, daß die Nitrosamine, welche dieses Verhalten zeigen, sich von Aminen, die selber von der Salpetersäure in Nitramine übergeführt werden, herleiten[6]), so ist es sehr wohl denkbar, daß das Nitrosamin in erster Phase salpetrige Säure und das Amin gibt, welches nachher der nitrierenden Wirkung der Salpetersäure unterliegt.

---

[1]) W. A. v. Dorp d. J., R. **28**, 72 (1909).

[2]) Norton und Livermore, B. **20**, 2268 (1887).

[3]) v. Romburgh, B. **29**, 1016 (1896).

[4]) Reverdin, Bl. [4] **7**, 130 (1910); **9**, 44 (1911).

[5]) Gegen diese Erklärung spricht, daß man eine solche Reaktion nicht mittels anderer Oxydationsmittel (Wasserstoffperoxyd, Ferricyankalium, Chromsäure) hat durchführen können; vgl. Stoermer, B. **31**, 2530 (1898). Beim Nitrosoguanidin, einem sogenannten primären Nitrosamin, gelingt die Oxydation mit Permanganat wohl; vgl. S. 369.

[6]) Eine Ausnahme bildet vielleicht die p-Tolylsulfnitraminsäure, welche Paal und Deybeck nur aus dem Nitrosamin erhielten (B. **30**, 885 [1897]).

f) Spezielle Bildungsweisen.

Nach den fünf vorhergehenden allgemeinen Bildungsweisen mögen hier noch einige isolierte Reaktionen, wodurch sekundäre Nitramine entstehen, erwähnt werden.

Zuerst die Methylierung des Nitramids $NH_2 \cdot NO_2$. Heinke[1]) behandelte das Nitramid in ätherischer Lösung mit Diazomethan und erhielt als Hauptprodukt das Dimethylnitramin.

Dasselbe bildet sich gleichfalls aus dem Monomethylnitramin durch einfache Erhitzung[2]) oder durch Einwirkung von Kaliumnitrit[3]).

Hantzsch erwähnt eine Bildungsweise des p-Nitrophenylmethylnitramins aus seinem Isomeren, dem sog. Sauerstoffester, beim Erhitzen mit ätherischem Chlorwasserstoff[4]):

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : NOOCH_3 \rightarrow NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3.$$

Zum Schlusse ist noch eine Nitraminbildung aus den Dialkylhydroxylaminen mit salpetriger Säure bekannt:

$$R_2NOH + HNO_2 = R_2N \cdot NO_2 + H_2O.$$

Nach dieser Reaktion — vollkommen das Analogon der Bildung eines Nitrimins $R_2C : N \cdot NO_2$ aus einem Oxim mit salpetriger Säure — ergab die N-Oxyindolcarbonsäure das entsprechende Nitramin[5]).

g) Indirekte Nitrierung sekundärer Amine als Darstellungsmethode der Dialphylnitramine.

Wie bei den primären Nitraminen folge auch hier nach der Besprechung der Bildungsweisen eine kurze Bemerkung über die Darstellung des Nitroderivats eines gegebenen sekundären Amins.

In der aliphatischen Reihe ist die direkte Nitrierung — sei sie auch unter bestimmten Umständen möglich — nicht zur Darstellung der Nitramine geeignet.

Man kann aber seine Zuflucht zu der *indirekten Nitrierung* nehmen; d. h. man acyliert das sekundäre Amin und ersetzt nachher mittels Salpetersäure die Acylgruppe durch NO_2:

$$R_2NH \rightarrow R_2N \cdot Ac + HNO_3 \rightarrow R_2N \cdot NO_2 + AcOH.$$

---

[1]) B. **31**, 1397 (1898).

[2]) Vgl. S. 390.

[3]) Vgl. S. 405.

[4]) Hantzsch, B. **31**, 182 (1898); Brühl bezweifelt diese Reaktion (Ph. Ch. **26**, 70 [1898]).

[5]) Reißert, B. **29**, 661 (1896).

Die Acylgruppe soll sorgfältig gewählt werden, da bisweilen die Salpetersäure auf die Dialphylamide nicht in der erwähnten Weise einwirkt, sondern eine der Alphylgruppen oxydiert und durch NO_2 ersetzt [1]).

Oefters benutzt man als einzuführendes Hilfsradikal die Acylgruppe der Aminoameisensäure [2]).

Man stellt sich also aus dem Chlorhydrat des sekundären Amins mit Kaliumisocyanat den a,a-Dialphylharnstoff dar und unterwirft denselben der Einwirkung absoluter Salpetersäure:

$$\begin{matrix} R_2N\text{-} \\ NO_2\text{-} \end{matrix} \Big| \begin{matrix} \text{-}CO \cdot NH_2 \\ \text{-}OH \end{matrix}.$$

Bei der Nitrierung des Dimethylamins [3]), des Diäthylamins [4]) und des Piperidins [5]) gibt diese Methode recht gute Ausbeuten. Beim Piperazin, wo die genannte Reaktion nicht gelingt, kann man das Nitramin mittels der Benzolsulfonverbindung darstellen [6]).

§ 5. Bildungsweisen der Alkylnitramide (Acylalkylnitramine).

a) Nitrierung der Monoalkylamide.

$$Ac \cdot NH \cdot R + HNO_3 = Ac \cdot N(NO_2) \cdot R + H_2O.$$

Nach den Untersuchungen Franchimonts lassen sich die Monoalphylamide gewöhnlich mit absoluter Salpetersäure nitrieren.

Der Charakter der Alphyl- und der Acylgruppe beeinflußt selbstverständlich die Leichtigkeit der Nitrierung; es gibt sogar Fälle, wo man mit absoluter Salpetersäure die Reaktion nicht zu verwirklichen vermag. Auch gibt es Alphylamide, welche von der Salpetersäure unter Gasentwicklung zersetzt werden, wahrscheinlich weil die primär gebildeten Nitramide in Gegenwart der überschüssigen Säure unbeständig sind.

Die Reihe der aliphatischen Nitramide [7]) wurde eröffnet durch das Oxalyl-bis-methylnitramid, dargestellt aus dem entsprechenden Amid und absoluter Salpetersäure. Sodann wurden mehrere Amide der

---

[1]) Vgl. S. 376 und S. 383.

[2]) Daß auch viele andere Acylgruppen manchmal dienen können, ist schon auf S. 376 erwähnt worden.

[3]) Franchimont, R. **3**, 224 (1884).

[4]) Franchimont, R. **6**, 149 (1887).

[5]) Franchimont und Klobbie, R. **8**, 302 (1889).

[6]) W. A. v. Dorp d. J., R. **28**, 69, 72 (1909).

[7]) Für Literatur siehe die Tabelle der aliphatischen Nitramide.

Sulfonsäuren und ein Amid der Schwefelsäure selbst in die Nitramide übergeführt:

$$R \cdot SO_2 \cdot N(NO_2)R' \quad \text{und} \quad SO_2[N(NO_2) \cdot CH_3]_2.$$

Eine Anzahl Alphylurethane[1]) ergab die Nitro-urethane von der Formel $R \cdot N(NO_2) \cdot CO_2R'$.

Einen bedeutenden Teil der Untersuchungen bildet das Studium der Einwirkung absoluter Salpetersäure auf zyklische Harnstoffderivate und andere alizyklische Verbindungen.

Die hierbei gewonnenen Erfahrungen veranlaßten Franchimont[2]) zur Aufstellung einiger Regeln, welche gewissermaßen auch für die nichtzyklischen Verbindungen ihre Bedeutung haben.

Es hat sich nämlich gezeigt, daß die NH-Gruppe nicht von Salpetersäure angegriffen wird, falls sie sich zwischen zwei Karbonylgruppen[3]) oder zwischen zwei gesättigten Kohlenwasserstoffresten[4]) befindet. Ist jedoch die Gruppe NH an eine Karbonylgruppe und einen gesättigten Kohlenwasserstoffrest gebunden, so wird sie von absoluter Salpetersäure nitriert.

Diese Regeln haben zur Führung der Arbeiten im ausgedehnten Gebiete der zyklischen Nitramide schon manche und wichtige Dienste geleistet. Dennoch kann diesen rein empirisch aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten selbstverständlich keine allgemeine Gültigkeit zukommen.

Mit Rücksicht auf die große Anzahl Faktoren, welche die Reaktionen der organischen Chemie beeinflussen, kann es also nicht wundernehmen, daß sich auch einige Ausnahmen gezeigt haben.

In bezug auf die Reaktion, welche uns jetzt beschäftigt, die Nitrierung der Alphylamide, könnte man als erste Ausnahme der obengenannten Regel das Verhalten des Acetylendiureins[5]) erwähnen. Diese Verbindung enthält vier Wasserstoffatome, welche der Theorie gemäß ersetzbar sein sollten; dennoch ergibt sie nur ein *Di*-nitroderivat.

Eine auffallendere Ausnahme bildet das sog. Glycinanhydrid,

---

[1]) Das Phenylurethan — ein Arylamid — wird dagegen nur im Benzolkern nitriert.

[2]) Franchimont, R. **6**, 224 (1887); Versl. Amst. **15**, 647 (1907).

[3]) Diese Regel beruht nur auf den bei zyklischen Verbindungen gemachten Erfahrungen. Das einzige azyklische sekundäre Amid, welches geprüft worden ist, nämlich das Diacetamid, wird von absoluter Salpetersäure langsam zerstört (Franchimont, R. **2**, 348 [1883]).

[4]) Durch Einführung negativer Substituenten in die Kohlenwasserstoffreste können die sekundären Amine nitrierbar werden; vgl. S. 372.

[5]) Franchimont und Klobbie, R. **7**, 18, 246 (1888).

welches beim Eindampfen mit absoluter Salpetersäure nicht nitriert wird[1]). Erst beim Eintragen des Nitrats in Essigsäureanhydrid erhält man das Nitramid:

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot CO \\ CO \text{——} NH \text{—} CH_2 \end{matrix}$$

Die Einführung einer zweiten Nitrogruppe gelingt nur durch Behandlung mit absoluter Salpetersäure und Essigsäureanhydrid[2]). Die Homologen des Glycinanhydrids, die sog. Anhydride des Alanins und der α-Aminoisobuttersäure zeigen gleichfalls einen unerwarteten Widerstand bei der Nitrierung[2]).

Neben einer großen Zahl Alkylnitramide der aliphatischen und der alizyklischen Reihe kennt man nur wenige derartige Derivate der *aromatischen* Karbon- und Sulfonsäuren[3]).

Die ersten Vertreter erhielt van Romburgh[4]) mittels rauchender Salpetersäure aus den Methyl- und Aethylamiden der Benzolsulfonsäure, nämlich das Benzolsulfonmethylnitramid und das Aethylderivat. Wird die Nitrierung mit absoluter Salpetersäure bewirkt, so erhält das Methylamid außerdem eine Nitrogruppe im Kern[5]). Solonina[6]) hat mehrere Alphylamide der Benzolsulfonsäure und der bromierten und nitrierten Sulfonsäuren in ihre Nitramide übergeführt.

Die Methylamide der Benzoesäure, der Phenylessigsäure, der Phenylpropionsäure[7]), der *o*-Chlorbenzoesäure[8]) und der drei Toluylsäuren[9]) werden ausschließlich im Benzolkern nitriert. Aus den Methylamiden einiger chlorierten und nitrierten Benzoesäuren erhielt Montagne[8]) aber die nitrierten Nitramide.

b) Alkylierung der primären Nitramide.

$$Ac \cdot NH \cdot NO_2 \rightarrow Ac \cdot NR \cdot NO_2.$$

Ebenso wie bei der Alkylierung der Nitramine, kann man auch hier erwarten, daß sich neben dem wahren Nitramid ein Isomeres

[1]) Donk, R. **26**, 207 (1907).

[2]) Franchimont und Friedmann, R. **27**, 192 (1908).

[3]) Die Derivate der Pikrinsäure und solcher Phenole, welche ihrer Formel nach nicht zu den wahren Säuren gehören, sind schon bei den Nitraminen besprochen worden.

[4]) R. **3**, 7 (1884).

[5]) Backer, R. **24**, 484 (1905).

[6]) J. r. **29**, 404 (1897); **31**, 640 (1899).

[7]) Taverne, R. **16**, 33 (1897).

[8]) Montagne, Diss., Leiden 1899; R. **19**, 65 (1900); **21**, 394 (1902).

[9]) v. Scherpenzeel, Diss., Leiden 1900; R. **20**, 149 (1901).

bilden wird. In der Tat scheint bei der Methylierung des Nitrourethansilbers ein Nebenprodukt aufzutreten; denn bei der Spaltung des rohen Reaktionsprodukts durch Ammoniak erhielten Thiele und Lachman, außer dem erwarteten Methylnitramin, auch ein gelbes hygroskopisches Oel, welches sie als den Sauerstoffester des Nitramids, das *Iminomethylnitrat* $O:N(\cdot OCH_3):NH$ betrachteten [1]).

Hinsberg [2]) methylierte das Benzolsulfonnitramid, gleichfalls in der Form seines Silbersalzes. Die Reaktion des Nitroharnstoffs mit Diazomethan war weniger einfach und ergab nicht den erwarteten a,a-Methylnitroharnstoff, sondern unter anderen das symmetrisch substituierte Isomere [3]).

c) Acylierung der primären Nitramine.

$$R\cdot N(NO_2)Me + AcCl = R\cdot N(NO_2)\cdot Ac + MeCl.$$

Der Methylester der Chlorameisensäure — mit anderen Worten das Chlorid der Methylkohlensäure — reagiert mit den Kalium- und Silbersalzen der primären Nitramine unter Bildung der Alkylnitrourethane [4]), z. B.:

$$CH_3\cdot N(NO_2)K + Cl\cdot CO_2CH_3 = CH_3\cdot N(NO_2)\cdot CO_2CH_3 + KCl.$$

Mit anderen Säurechloriden hat man eine solche Reaktion nicht verwirklichen können [5]).

d) Einwirkung der Salpetersäure auf Dialphylamide.

$$Ac\cdot NR_2 \rightarrow Ac\cdot N(NO_2)R.$$

Früher wurde schon bemerkt, daß die Salpetersäure auf zwei verschiedene Weisen die Amidfunktion der Dialphylamide angreifen kann [6]).

Erstens ist es möglich, daß der Acylrest durch eine Nitrogruppe verdrängt wird, unter Bildung eines Dialphylnitramins. Aber zweitens kann es sein, daß die Salpetersäure oxydierend wirkt und die eine der beiden Alphylgruppen durch NO_2 ersetzt.

---

[1]) A. **288**, 270, 291 (1895). Für die Bildung des Iminomethylnitrats wird folgende Erklärung gegeben:

$$(CO_2C_2H_5)N:NOOCH_3 + NH_3 = (CO_2C_2H_5)NH_2 + NH:NOOCH_3.$$

[2]) B. **25**, 1095 (1892).

[3]) Degner und v. Pechmann, B. **30**, 648 (1897). Die Methylierung durch Jodmethyl ergab kein Resultat (Thiele und Lachman, A. **288**, 285).

[4]) Franchimont und Klobbie, R. **8**, 297 (1889); Simon Thomas, R. **9**, 87 (1890).

[5]) Vgl. S 414.

[6]) Vgl. S. 376.

Diese letztere Reaktion — Oxydation und Bildung eines Alphylnitramids — hat man zuerst bei den Dimethylurethanen[1]) beobachtet:

$$(CO_2R)N(CH_3)_2 \rightarrow (CO_2R)N(NO_2)\cdot CH_3.$$

Die Diäthylamide der Aethylsulfonsäure[2]) und der Benzolsulfonsäure[3]) reagieren — im Gegensatz zu deren Dimethylamiden[4]) — in gleicher Weise:

$$R\cdot SO_2\cdot N(C_2H_5)_2 \rightarrow R\cdot SO_2\cdot N(NO_2)\cdot C_2H_5.$$

e) Bildung der Arylchloronitramine[5]).

$$Ar\cdot NH\cdot NO_2 + HOCl = Ar\cdot NCl\cdot NO_2 + H_2O.$$

Die Chloronitramine gehören, als Derivate der unterchlorigen Säure, zu den Alkylnitramiden.

Es sind höchst unbeständige Verbindungen, welche aus den Monoarylnitraminen mittels unterchloriger Säure entstehen. Ihre Bildung ist zuerst von Bamberger[6]) beobachtet worden. Später hat Orton[7]) aus den symmetrisch trisubstituierten Phenylnitraminen eine Anzahl gut charakterisierter Chloronitramine dargestellt.

III. Physikalische und physiologische Eigenschaften.

§ 1. Physikalische Eigenschaften[8]).

a) Aggregatszustand.

Die Nitramine sind bei gewöhnlicher Temperatur feste oder flüssige Stoffe. Von den Monoalphylnitraminen ist das erste Glied, das Methylnitramin, kristallinisch (Schmelzpunkt 38°). Die

---

[1]) Franchimont, R. **3**, 218, Fußnote (1884); Franchimont und Klobbie, R. **8**, 298, 299 (1889). Das Piperylurethan scheint einer ähnlichen Zersetzung anheimzufallen.

[2]) Franchimont und Klobbie, R. **5**, 280 (1886).

[3]) v. Romburgh, R. **3**, 12 (1884).

[4]) Vgl. S. 376.

[5]) Diese Verbindungen werden später näher besprochen.

[6]) B. **27**, 376 (1894).

[7]) Soc. **81**, 965 (1902).

[8]) Es versteht sich von selbst, daß die nachfolgenden Angaben sich nur beziehen auf die Nitramine, welche bekannt sind, und folglich in der Tabelle (S. 452) vorkommen. Wenn es z. B. heißt, „daß die Alkylnitrourethane flüssig sind", so hat dieses selbstverständlich nur Bedeutung für die heute bekannten Verbindungen.

zuerst folgenden normalen Homologen mit Einschluß des Hexylnitramins sind flüssig; den niedrigsten Schmelzpunkt (— 21°) zeigt das Propylnitramin.

Die bekannten Monoarylnitramine, ausgenommen das *o*-Tolylnitramin, sind sämtlich fest; das Phenylnitramin schmilzt bei 46°.

Von den sekundären Nitraminen ist das erste Glied, das Dimethylnitramin, wieder eine feste Substanz, vom Schmelzpunkt 58°. Wird dagegen eine der beiden Methylgruppen durch Aethyl ersetzt, so fällt der Schmelzpunkt plötzlich auf Minus 30°. Auch die übrigen bekannten Homologen des Dimethylnitramins — außer dem Methylisobutylnitramin — sind Flüssigkeiten.

Die Arylalphylnitramine sind, mit Ausnahme des *o*-Methylnitraminotoluols, sämtlich feste Stoffe. Ein Vergleich der Schmelzpunkte lehrt uns, daß die Arylmethylnitramine meistens niedriger schmelzen als die nicht-methylierten Monoarylnitramine.

Die Nitramide, sowohl die primären als auch die alkylierten, sind im allgemeinen fest. Gibt es aber auch andere Substituenten im Molekül, so können sie flüssig sein; die Alkylnitrourethane z. B. sind Flüssigkeiten.

b) Spezifisches Gewicht.

Von vielen flüssigen aliphatischen Nitraminen hat man das spezifische Gewicht bei 15° bestimmt[1]. Im allgemeinen ist die Dichte etwas größer als eins; nur das Methyloktylnitramin ist leichter als Wasser.

c) Kristallisationsvermögen.

Durchwegs sind die Nitramine sehr kristallisationsfähig, z. B. kristallisieren das Monomethyl- und das Dimethylnitramin sehr schön; das Phenylnitramin und seine Salze, das Phenylmethylnitramin und die anderen aromatischen Repräsentanten besitzen gleichfalls ein großes Kristallisationsvermögen. Nur wenige Nitramine hat man kristallographisch untersucht[2].

d) Destillations- und Sublimationsvermögen.

Viele Mono- und Dialphylnitramine, sowie Alphylnitrourethane lassen sich im Vakuum ohne Zersetzung destillieren. Einige Di-

[1] In der Tabelle der Nitramine (S. 452) sind die spezifischen Gewichte überall, wo sie bekannt sind, angegeben.

[2] Grubenmann, B. **27**, 368 (1894); Jaeger, R. **21**, 396 (1902).

alphylnitramine hat man sogar bei normalem Drucke destilliert; Dimethyl-, Methyläthyl- und Diäthylnitramin sieden bei 187, 196 und 206°.

Das Methylnitramin ist bei normalem Drucke nicht destillierbar; eine recht gute Reinigungsmethode ist aber die Vakuumsublimation[1].

Das Dimethylnitramin ist trotz seines hohen Siedepunktes (187°) schon bei Zimmertemperatur sehr flüchtig[2]. Auch kann es, gleich mehreren anderen neutralen Nitraminen, z. B. Nitropiperidin, mit Wasserdampf destilliert werden.

e) Optische Eigenschaften.

Die aliphatischen Nitraminoverbindungen sind sämtlich farblos; das Phenylnitramin[3] und die Phenylalphylnitramine gleichfalls. Bei Anwesenheit von Kernsubstituenten, wie Halogenatomen oder Nitrogruppen, sind aber viele aromatischen Nitramine gefärbt, z. B. gelb, orange oder rot[4]. Es verdient Beachtung, daß die nitrierten aromatischen Nitramine viel weniger gefärbt sind als die entsprechenden nitrierten Amine.

Baly und Desch[5]) haben die Absorptionsspektren des unsubstituierten Nitramids, des Methylnitramins, des Nitroharnstoffs und des Nitrourethans im ultravioletten Teil studiert.

Brühl[6]) hat das Lichtbrechungsvermögen mehrerer Nitraminoverbindungen untersucht. Es stellte sich heraus, daß bei allen Mono- und Dialphylnitraminen und Alkylnitrourethanen die molekulare Refraktion, sowie die Dispersion annähernd gleich sind, sei es, daß man die Gruppe N_2O_2 oder nur die Nitrogruppe NO_2 betrachtet.

Auch in Lösung erhielt er beim Nitrourethan und bei einigen aromatischen Nitraminen[7]) etwa dieselben spektrometrischen Konstanten.

---

[1]) v. Romburgh und Maurenbrecher, Versl. Amst. **15**, 732 (1907).

[2]) Franchimont, R. **2**, 123 (1883).

[3]) Die rote Farbe, welche Brühl (Ph. Ch. **26**, 59) bei einer alkoholischen Lösung des Phenylnitramins beobachtete, wird man wohl Unreinheiten anrechnen müssen.

[4]) Bisweilen nimmt die Farbe durch Reinigung ab (Orton, Soc. **81**, 808 [1902]; Franchimont, R. **29**, 303 [1910]).

Brühl (Ph. Ch. **22**, 399 [1897]) erhielt chromsäurerote Flüssigkeiten, als er die drei gelbgefärbten Nitrophenylnitramine in Alkohol löste.

[5]) Soc. **93**, 1752 (1908).

[6]) Ph. Ch. **22**, 373 (1897); **25**, 577; **26**, 47 (1898); B. **31**, 1350, 1465 (1898).

[7]) Das *p*-Nitrophenylnitramin verhielt sich abweichend.

f) Löslichkeit.

Über die Löslichkeit der Nitramine sind niemals Messungen veröffentlicht worden. Man kann also nur einige unzusammenhängende Betrachtungen aufstellen.

Die ersten Glieder der Nitramine, wie das Mono- und das Dimethylnitramin, sind sehr leicht löslich in Wasser; je nachdem die Alphylgruppen schwerer sind, nimmt im allgemeinen die Löslichkeit ab. Die meisten Alkylnitramide lösen sich weniger gut in Wasser. In Aether sind die aliphatischen Nitramine fast alle löslich [1]; einige Nitramide lösen sich nur wenig.

Die aromatischen Nitramine lösen sich ziemlich schwer in Wasser und Petroläther, aber meistens leicht in anderen Lösungsmitteln.

g) Elektrisches Leitungsvermögen.

Die primären Nitraminoverbindungen, $X \cdot NH \cdot NO_2$, verhalten sich als *Säuren*.

Um die Beurteilung ihrer Stärke zu erleichtern, sind die Dissoziationskonstanten der untersuchten Nitramine mit denen der Ameisensäure und der Essigsäure in folgender Tabelle zusammengestellt.

	$10^4 K = 10^6 k$.						
	0°	10°	20°	25°	30°	35°	40°
Methylnitramin [2]	0,30	—	—	0,72	—	0,86	—
Phenylnitramin [3]	12.4	15,4	18.0	—	—	—	—
„ [4]	—	—	—	23	—	—	—
Nitroharnstoff [5]	38,8	55,5	70,0	—	—	—	—
Nitrourethan [5]	303	385	483	—	571	—	644
Ameisensäure [6]	—	—	—	214	—	—	—
Essigsäure [7]	17,5	—	—	18,4	—	—	—

[1]) Das Nitroguanidin ist schwer löslich in Aether.

[2]) Hantzsch, B. **32**, 3073 (1899).

[3]) Euler, B. **39**, 1610 (1906). Die Zahlen für 0° und 20° sind mit Hilfe der Mittelwerte von Eulers Beobachtungen für 1°, 10° und 18° durch graphische Extrapolation bestimmt worden.

[4]) Buchner, B. **35**, 266 (1902).

[5]) Baur, Ph. Ch. **23**, 409 (1897).

[6]) Ostwald, Ph. Ch. **3**, 174 (1889).

[7]) White und Jones, Am. **44**, 197 (1910).

Das Methylnitramin hat nur äußerst schwach saure Eigenschaften[1]. Das Phenylnitramin ist, seiner negativen Phenylgruppe zufolge, stärker und stimmt ungefähr mit der Essigsäure überein.

Die beiden Nitramide, der Nitroharnstoff und besonders das Nitrourethan sind, wie man erwarten konnte, ziemlich starke organische Säuren.

Bemerkenswert ist das schnelle Ansteigen der Dissoziationskonstanten bei Temperaturzuwachs[2]; bei 40° ist K zwei- oder dreimal so groß wie bei 0°.

Für die Mehrzahl der einfachen Karbonsäuren, wie die Essigsäure und ihre Homologen, ändert sich die Konstante nur wenig mit der Temperatur. Es gibt aber auch mehrere Karbonsäuren, unter anderen die chlorierten Essigsäuren, bei denen die Zunahme ziemlich schnell ist, z. B. 15 bis 30% für ein Intervall von 0 bis 18° (gegen eine Steigerung von 40% beim Phenylnitramin)[3].

Von einigen Nitraminoverbindungen ist auch das Leitvermögen in verdünntem Alkohol gemessen worden[4].

§ 2. Physiologische Eigenschaften.

a) Geschmack.

Die einfachen primären Nitraminoverbindungen haben einen sauren Geschmack. Die Anwesenheit von Substituenten kann diesen natürlich ändern; einige Monoarylnitramine z. B. sind bitter, süß oder geschmacklos.

Von den sekundären Nitraminoverbindungen ist nichts allgemeines zu sagen. Es versteht sich, daß hier, wie immer, die Wasserlöslichkeit einen großen Einfluß auf die Geschmacksempfindung ausübt.

Es mögen einige Beispiele aus den verschiedenen Gruppen der Nitraminoverbindungen erwähnt werden[5].

---

[1]) Seine Homologen sind, wie zu erwarten ist, noch schwächer sauer. Vgl. Umbgrove und Franchimont, R. **17**, 277, Fußnote (1898); Franchimont, Versl. Amst. **5**, 366 (1897).

[2]) Einen großen Temperaturkoeffizienten der Dissoziationskonstante betrachtet Hantzsch als ein sekundäres Merkmal der Pseudosäuren (B. **35**, 268 [1902]; **39**, 2101, 2110 [1906]; vgl. auch S. 430).

Nach Euler kommt solches oft bei sehr schwachen Elektrolyten vor (B. **39**, 1611 [1906]).

[3]) Euler, l. c.

[4]) Hantzsch und Vögelen, B. **35**, 1004 (1902); Euler, l. c.

[5]) Die Angaben, bei welchen keine Literatur genannt wird, beruhen auf Beobachtungen des Verfassers.

Methylnitramin ist brennend sauer, Nitroguanidin fast geschmacklos, Phenylnitramin brennend. Das *o*-Nitrophenylnitramin[1]) ist intensiv süß, das analog konstruierte *p*-Methyl-*o*-Nitrophenylnitramin[1]) ist dagegen geschmacklos. Das 2,6-Dibrom-4-Nitrophenylnitramin und mehrere andere von Zincke dargestellten nitrierten Nitramine besitzen einen außerordentlich bitteren Geschmack[2]).

Das Nitrourethan und der Nitroharnstoff sind stark sauer, das Benzolsulfonnitramid[3]) gleichfalls.

Das Dimethylnitramin hat einen einigermaßen brennenden, das Phenylmethylnitramin fast gar keinen Geschmack. Pikrylmethylnitramin ist geschmacklos.

Das Oxalyl-bis-methylnitramid schmeckt schwach brennend, das *m*-Nitrobenzolsulfon-methylnitramid ist bitter[4]), das Nitrohydantoin besitzt einen salzigen Geschmack[5]).

b) Geruch.

Die Mehrzahl der Nitraminoverbindungen hat gar keinen oder nur einen ganz schwachen Geruch.

Das Methylnitramin riecht wenig. Das Dimethyl- und das Methyläthylnitramin haben einen schwachen angenehmen Geruch. Das Methylbutyl- und das Methylisobutylnitramin riechen nach Pfefferminze.

Bei einigen Nitraminen, wie Nitropiperidin, Dinitropiperazin und Nitrourethan, beobachtet man nur einen äußerst schwachen Geruch. Viele Nitramine sind sozusagen vollständig geruchlos, wie der Nitroharnstoff, das Oxalyl-bis-methylnitramid und die meisten aromatischen Verbindungen.

c) Einwirkung auf den Organismus.

Bellaar Spruyt[6]) hat die physiologische Wirkung des Methylnitraminnatriums untersucht und dieselbe, in bezug auf Strukturfragen, mit dem Verhalten des Natriumnitrits und des Nitromethans verglichen.

---

[1]) Bamberger und Voß, B. **30**, 1256, 1257 (1897); Hoff, A. **311**, 108, 112 (1900).

[2]) A. **339**, 227 (1905).

[3]) Hinsberg, B. **25**, 1093 (1892).

[4]) Backer, R. **24**, 491 (1905).

[5]) Merkwürdig, da das Nitrohydantoin in Wasser sauer reagiert (R. **7**, 238).

[6]) Diss., Amsterdam 1898. Stokvis, Arch. int. de pharm. **6**, 279 (1899).

Während die Nitrite — Salze und Ester — den Druck und die Zusammensetzung des Bluts deutlich beeinflussen, verhielt sich das Methylnitraminnatrium indifferent. Es erwies sich, wie die Nitrokohlenwasserstoffe, als eine ziemlich unschuldige Substanz.

IV. Chemische Eigenschaften und Reaktionen.

§ 1. Verhalten bei der Erhitzung. Explosivität.

Einige niedrigere Dialphylnitramine lassen sich bei normalem Druck destillieren. Bei weitem die Mehrzahl der Nitramine erleidet aber beim Erhitzen eine stürmische, oft explosive Zersetzung.

Die hierbei auftretenden Erscheinungen können mit der Quantität des erhitzten Stoffes und mit der Geschwindigkeit der Erhitzung zusammenhängen, z. B. wird eine kleine Menge des Phenylnitramins bei vorsichtiger Erwärmung verpuffen; erhitzt man aber mehr als ein halbes Gramm auf einmal, so erfolgt eine heftige Explosion.

Anwesenheit von Nitrogruppen im Kern erhöht die Explosivität. Das *Pikrylmethylnitramin* — dessen Explodierbarkeit bei Erhitzung und durch Schlag Mertens[1]) schon bekannt waren — hat sich unter den Namen „Tetryl“ und „Tetralyt“ sogar in der Sprengstofftechnik eingebürgert[2]).

Scholl[3]) berichtet über ein Tetranitro-dinitramino-anthrachinon, das schon in der Kälte durch Ammoniakgas zur Explosion gebracht wird.

Die Produkte, welche sich bei der Erhitzung bilden, sind nur bei den folgenden wenigen Nitraminen näher untersucht worden.

Franchimont und Umbgrove[4]) unterzogen das *Methylnitramin* der trockenen Destillation in einem Erhitzungsbade, dessen Temperatur bis über 200° gesteigert wurde. Bei dieser Reaktion ent-

---

[1]) Diss., Leiden 1877.

[2]) Das „Tetralyt“ ist — wie das „Trilyt“ oder Trinitrotoluol — gegen die in der Praxis vorkommenden Metalle beständig und besitzt eine größere Explosionskraft als die Pikrinsäure. Nachteile sind sein hoher Preis und seine verhältnismäßig große Stoßempfindlichkeit. Unter anderem wird es, mit Knallquecksilber gemischt, zu Sprengkapselfüllungen benutzt (Vásquez, Z. f. d. g. Schieß- u. Sprengstoffwesen **6**, 301 [1911]).

Eine weitere Anwendung fand es als Vergleichssubstanz bei den „Fallhämmern“, welche zur Prüfung der Sprengstoffe auf ihre Schlagempfindlichkeit dienen.

[3]) B. **37**, 4428 (1904).

[4]) R. **15**, 211 (1896).

standen Methylalkohol, Stickstoffoxydul, Wasser, Dimethylnitramin und dessen Isomere; daneben bildete sich eine geringe Menge einer pyridinartigen Substanz und ein wenig Stickstoff. Die genannten Forscher nehmen an, daß das Methylnitramin, in seine tautomere Form übergegangen, sich teilweise in Methylalkohol und Stickstoffoxydul spaltet: $CH_3|\overline{N:NO}|OH$.

Ein anderer Teil dieses Methylisonitramins — oder der Methylalkohol „in statu nascendi" — wird das übrige Nitramin und sich selbst methylieren, so daß Dimethylnitramin $(CH_3)_2N \cdot NO_2$ und dessen Isomeres $CH_3 \cdot N : NOOCH_3$ entstehen.

Hantzsch und Metcalf[1]) haben bei der Erhitzung der *Nitramino-essigsäure* bis etwa 125° die nachfolgende Reaktion beobachtet:

$$CO_2H \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NO_2 \rightarrow CO_2 + CH_3OH + N_2O.$$

Bamberger und Landsteiner[2]) studierten die Zersetzung des *Phenylnitramins*. Erhitzt man diesen Stoff mit einem indifferenten Verdünnungsmittel gemischt vorsichtig im Oelbade, so tritt gegen 97 bis 98° plötzlich eine Zersetzung auf, bei welcher Stickstoff, Kohlensäure, salpetrige Säure, sowie die *o*- und *p*-Nitrophenole und Nitraniline erzeugt werden. Das Hauptprodukt ist das *o*-Nitranilin, welches sich durch eine Umlagerung des Phenylnitramins bildet[3]).

Der a-*Phenyl*-b,b-*methylnitroharnstoff* ergibt bei der Erhitzung in Toluollösung den a,b-Diphenylharnstoff[4]):

$$\begin{matrix} & NH \cdot C_6H_5 \\ CO & \\ & N(NO_2) \cdot CH_3 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} & NH \cdot C_6H_5 \\ CO & \\ & NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}.$$

§ 2. Zersetzung durch kochendes Wasser.

Im Gegensatz zu den Nitramiden sind die wahren *Nitramine*, besonders die sekundären, ziemlich beständig gegen Wasser. Doch werden die primären Nitramine bei fortgesetzter Erhitzung mit Wasser zersetzt; wahrscheinlich spalten sie sich in tautomerer Gestalt folgendermaßen:

$$R \cdot NH \cdot NO_2 \rightarrow R \cdot N : NOOH \rightarrow ROH + N_2O.$$

Das Nitraminoacetamid z. B., längere Zeit mit Wasser gekocht, erzeugt Glykolamid und Stickstoffoxydul[5]). Das Aethylendinitramin

[1]) B. **29**, 1685 (1896).
[2]) B. **26**, 488 (1893).
[3]) Siehe S. 418.
[4]) Beobachtung des Verfassers.
[5]) Franchimont und Klobbie, R. **7**, 239 (1888).

wird erst bei 150° von Wasser zersetzt [1]). Das Phenylnitramin läßt sich aus warmem Wasser umkristallisieren; doch erleidet die Lösung beim Kochen eine langsame Zersetzung [2]).

Die *Nitramide* sind gegen warmes Wasser viel empfindlicher als die Nitramine. Dies wird kaum überraschen; sind doch die Nitramide als gemischte sekundäre Amide der Salpetersäure mit einer organischen Säure anzusehen. Die konzentrierte wäßrige Lösung des Nitroharnstoffs zersetzt sich beim Erwärmen über 60° unter lebhafter Gasentwicklung [3]); sogar bei 30° fängt der Stoff schon an mit Wasser zu reagieren [4]). Das Nitrourethan ist etwas beständiger gegen Wasser, wird aber auch beim Kochen zersetzt [3]).

Die *zyklischen Nitramide* werden, mit einigen Ausnahmen [5]), sämtlich von kochendem Wasser angegriffen. Es wird die Verbindung der Karbonylgruppe mit dem Stickstoff aufgehoben unter Bildung eines primären Nitramins und einer Karbonsäure:

$$\begin{array}{l} —C(X_1X_2)\cdot N(NO_2)\text{-}\,|\,\text{-}CO— \\ \qquad\qquad\qquad\quad H\text{-}\,|\,\text{-}OH \end{array}.$$

Die Karbonsäure spaltet CO_2 ab, falls ihre Karboxylgruppe an Stickstoff oder Sauerstoff gebunden ist.

Auf diese Weise erhielten Franchimont und Klobbie [6]) das erste primäre Nitramin, n. l. das Aethylendinitramin durch Spaltung des Aethylendinitroureins:

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot N(NO_2)\diagdown \\ CH_2\cdot N(NO_2)\diagup \end{array}\!\!\boxed{CO+O}\!\!\begin{array}{l}\diagup H \\ \diagdown H\end{array}.$$

---

[1]) Franchimont und Klobbie, R. **7**, 246 (1888).

[2]) Bamberger und Storch, B. **26**, 477 (1893).

[3]) Thiele und Lachman, A. **288**, 282, 289 (1895).

[4]) Baur, Ph. Ch. **23**, 413 (1897).

[5]) Durch siedendes Wasser werden die folgenden Nitramide nicht zersetzt: *Isodinitroglykoluril*; 3,6-*Dimethyl*-1,8-*dinitro-acetylendiurein*; 3,6,8-*Trimethyl*-1-*nitro-acetylendiurein*; *Nitro-* und *Dinitro-α-amino-isobuttersäureanhydrid*; *Phenyl-nitro-dihydro-imidazolon*.

Das 1-*Aethyl*-3-*nitrohydantoin* und das *Nitroglycinanhydrid* sind nicht auf ihr Verhalten gegen siedendes Wasser geprüft worden.

Beim *Dinitro-glycinanhydrid* und beim *Dinitro-alaninanhydrid* war die Reaktion weniger einfach.

Die anderen zyklischen Nitramide, welche in der Tabelle erwähnt sind, werden sämtlich von siedendem Wasser auf die angegebene Weise zersetzt.

[6]) R. **7**, 17, 244 (1888).

Ist aber das gebildete primäre Nitramin in Gegenwart von heißem Wasser unbeständig, so wird es auf die im Anfang dieses Paragraphen erklärte Weise in Stickstoffoxydul und eine Hydroxylverbindung zerfallen.

Schließlich ist es auch möglich, daß das kochende Wasser nicht die Nitraminogruppe, sondern irgendeine andere Funktion desselben Moleküls angreift. Z. B. haben das 2,3,4,6-Tetranitrophenyl-methylnitramin [1]) und das 4-Methylnitramino-2,3,5-trinitrotoluol [2]) in der *meta*-Stellung zur Nitraminfunktion eine leichtbewegliche Nitrogruppe, die beim Erhitzen mit Wasser von einem Hydroxyl ersetzt wird (Laubenheimersche Reaktion). Das Pentanitrophenyl-methylnitramin [3]) hat zwei solche ersetzbaren *meta*-Nitrogruppen.

§ 3. Einwirkung von Basen.

1. Salzbildung.

Die primären Nitraminoverbindungen verhalten sich als Säuren und bilden also mit Basen Salze [4]).

Die Konstitution dieser Metallderivate ist noch immer fraglich [5]). Die ursprüngliche Formel $[Ac]R \cdot NK \cdot NO_2$ sowohl wie die neuere Formulierung $[Ac]R \cdot N : NOOK$ haben ihre Anhänger.

Zur Darstellung der Salze eines Nitramins kann man je nach den Umständen die Basen, Oxyde, Karbonate oder die Alkoholate (usw.) der betreffenden Metalle benutzen. Ist die gewünschte Metallverbindung nicht in Wasser löslich, so wird sie am bequemsten erhalten durch Zusammenbringen des Ammonium- oder Kaliumsalzes des Nitramins mit irgendeinem Salz des Metalls in wäßriger Lösung; bisweilen ist das freie Nitramin gleich gut zu benutzen. Z. B. ergeben das Methyl- und das Aethylnitramin in wäßriger Lösung mit Silbernitrat die Silberverbindung, während beim Propylnitramin das Silbersalz erst ausfällt, wenn man die Lösung mit Ammoniak neutralisiert [6]).

Die Bildung der Salze wird hauptsächlich zur Identifizierung der Nitramine benutzt.

---

[1]) v. Romburgh, R. **8**, 275 (1889).

[2]) Sommer, J. pr. [2] **67**, 513 (1903).

[3]) Blanksma, R. **21**, 266 (1902).

[4]) Die primären Nitramine, welche außerdem eine Karboxylgruppe besitzen, verhalten sich selbstverständlich als zweibasische Säuren; die Nitramino-essigsäure, -propionsäure und -buttersäure ergeben also *Di*-Kaliumsalze.

[5]) Vgl. S. 431.

[6]) Umbgrove und Franchimont, R. **17**, 277, Fußnote (1898).

Ein bequemes Mittel zur näheren Charakterisierung eines Nitramins hat man z. B. in der Analyse seiner Kalium-, Barium-, Silber- und Quecksilbersalze.

Doch auch zur qualitativen Erkennung kann man die Salzbildung öfters verwenden. Das Aethylendinitramin ergibt ein charakteristisches Cuprikaliumsalz [1]).

Das Kobaltoderivat des Methylnitramins [2]) bleibt beim Verdunsten seiner wäßrigen Lösung als ein purpurviolettes wasserfreies Kristallpulver zurück. Das Aethylnitramin [3]) gibt ein gelbbraunes und das Propylnitramin [4]) ein bronzegrünes Kobaltoderivat, jedes mit zwei Molekülen Wasser schön kristallisiert. Merkwürdigerweise besitzen die drei genannten Kobaltsalze in wasserfreiem Zustande wie auch in wäßriger Lösung eine intensive purpurviolette Farbe.

Nitroharnstoff und Nitrourethan bilden beide ein in Salpetersäure sehr schwer lösliches Mercurisalz [5]).

Beim 2,6-Dichlor-4-nitrophenylnitramin sind fast sämtliche Metallderivate leicht löslich; nur das Thoriumsalz ist unlöslich in Wasser [6]).

Diejenigen Nitramine, welche man ihrer Zersetzlichkeit zufolge schwer in reinem Zustande bekommen kann, lassen sich bisweilen in Gestalt ihrer Salze leicht reinigen. Das Phenylnitramin z. B. kann am besten durch wiederholte Kristallisation seines Bariumsalzes gereinigt werden [7]).

Nicht immer sind die Metallderivate gegen *Wasser* beständig. Beim Methyl- und Aethylnitramin z. B. sind die Silber- und Quecksilbersalze recht beständig, während die Zink-, Kupfer- und Kobaltverbindungen von kochendem Wasser zersetzt werden [8]). Die Ammoniumsalze der Monoalphylnitramine werden beim Erhitzen ihrer wäßrigen oder alkoholischen Lösung sowie beim Stehen im Vakuum über Schwefelsäure gespalten [9]).

---

[1]) Franchimont und Klobbie, R. **7**, 245 (1888).

[2]) Franchimont, R. **13**, 324 (1894).

[3]) Umbgrove und Franchimont, R. **16**, 392 (1897).

[4]) Nach Versuchen des Herrn Folpmers (Privatmitteil. Prof. Franchimonts).

[5]) Thiele und Lachman, A. **288**, 270 (1895).

[6]) Witt, B. **42**, 2961 (1909).

[7]) Bamberger und Landsteiner, B. **26**, 485 (1893); Buchner, B. **35**, 266 (1902).

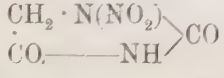
[8]) Franchimont, R. **13**, 326 (1894); Umbgrove und Franchimont, R. **16**, 394 (1897).

[9]) Franchimont, R. **13**, 308 (1894).

Die Metallverbindungen eignen sich auch zu verschiedenen Reaktionen. Da dieselben aber an anderer Stelle beschrieben werden, so sei hier auf die Einwirkung der Halogenalkyle[1]), des Dimethylsulfats[2]) und der Säurechloride[3]) nur hingewiesen.

Es ist eine merkwürdige Tatsache, daß einige — größtenteils zyklische — Alkylnitramide, welche also zu den sekundären oder sog. neutralen Nitraminoverbindungen gehören, in wäßriger Lösung *sauer* reagieren und auf Basen einwirken.

Zum Beispiel zeigt das Nitrohydantoin



eine saure Reaktion und gibt Kalium-, Natrium- und Silbersalze[4]). Das Dinitroäthylenurein bildet sogar eine *Tetra*-natriumverbindung[5]).

a, *a*-Methylnitroharnstoff[6]), Nitroureo-äthanol[6]), Nitrolactylharnstoff und Phenyl-nitro-dihydro-imidazolon[7]) geben gleichfalls Salze. Vielleicht sind diese Metallderivate von tautomeren Formen abgeleitet[8]).

2. Zersetzung der Nitramine und Nitramide durch Basen.

Die *primären Nitramine* sind gegen Alkalien recht beständig. Sie lassen sich längere Zeit mit einer 10 bis 20%igen Kaliumhydroxydlösung kochen, ohne eine nennenswerte Zersetzung zu erleiden.

Erst von sehr konzentrierter Kalilauge werden sie angegriffen. Erhitzt man Methylnitramin mit Kaliumhydroxyd und einigen Tropfen Wasser, so tritt gegen 60 oder 70° eine lebhafte Gasentwicklung ein[9]).

Das Aethylendinitramin entwickelt bei der Erhitzung mit ganz konzentrierter Kalilauge etwas Stickstoff[10]).

Die *sekundären Nitramine* werden, im Gegensatz zu den primären, ziemlich leicht von siedenden Alkalien zersetzt. Da die Nitramine als

---

[1]) S. 374.
[2]) S. 375.
[3]) S. 414.
[4]) Franchimont und Klobbie, R. **7**, 238, 243 (1888).
[5]) Degner und v. Pechmann, B. **30**, 652 (1897).
[6]) Franchimont und Lublin, R. **21**, 53 (1902).
[7]) Rupe, B. **28**, 253, 256 (1895).
[8]) Franchimont und Lublin, R. **21**, 53 (1902).
[9]) v. Erp, B. **29**, 474 (1896).
[10]) Franchimont und Klobbie, R. **7**, 246 (1888).

substituierte Amide der Salpetersäure anzusehen sind, würde man eine gewöhnliche Amidspaltung in Salpetersäure und ein sekundäres Amin erwarten:

$$\begin{matrix} RR'N- & -NO_2 \\ H- & -OH \end{matrix}$$

Van Erp[1]) hat aber bewiesen, daß die Zersetzung ganz anders vor sich geht. Die anorganische Säure, welche sich bei der Spaltung bildet, ist nämlich nicht Salpetersäure[2]), sondern salpetrige Säure. Will man dennoch annehmen, daß der Beginn der Reaktion eine Hydrolyse ist, so würde man sich dieselbe folgendermaßen vorstellen müssen:

$$\begin{matrix} RR'N- & -NO_2 \\ HO- & -H \end{matrix}$$

Die Zersetzung ist jedoch eingreifender, als man nach dieser einfachen Formulierung wohl erwarten würde.

Wie van Erp nachwies, bilden sich bei der alkalischen Zersetzung eines Dialphylnitramins *salpetrige Säure*, das *Amin* der schwersten Alphylgruppe, und der *Aldehyd* der leichtesten Gruppe[3]).

In allen untersuchten Fällen waren die Endprodukte mit dieser Regel im Einklang. Da man aber nie Zwischenverbindungen aufgefunden hat, kann man sich über die Erklärung der Reaktion wohl nur hypothetisch ausdrücken.

Franchimont und van Erp nehmen an, daß zuerst das Nitramin in ein Imin und salpetrige Säure zerfällt und daß schließlich dieses Imin durch Hydrolyse ein Amin und einen Aldehyd ergibt[4]).

Für die Zersetzung eines Methylalphylnitramins würden also die nachfolgenden Gleichungen gelten:

$$R\cdot N(CH_3)\cdot NO_2 = HNO_2 + R\cdot N:CH_2 \text{ (Imin)},$$
$$R\cdot N:CH_2 + H_2O = R\cdot NH_2 + CH_2O.$$

---

[1]) R. **14**, 48 (1895).

[2]) Was Thiele und Lachman (A. **288**, 269) anfangs dachten. Nach v. Erps Widerlegung (R. **14**, 327; B. **29**, 474) wurde dies zurückgenommen (B. **29**, 963, Fußnote).

[3]) v. Erp, Diss., Leiden 1894, 185; R. **14**, 49 (1895); Franchimont und v. Erp, R. **13**, 328 (1894); **14**, 247 (1895); **15**, 165 (1896); Umbgrove und Franchimont, R. **16**, 395, 397 (1897); **17**, 275 (1898).

[4]) Daß ein solches *Imin* unter dem Einfluß von Alkalien sich tatsächlich in Amin und Aldehyd spaltet, wurde beim Butylmethylenimin nachgewiesen (Franchimont und v. Erp, R. **15**, 171 [1896]).

Scholl[1]) meint, daß die Bildung des Imins in zwei Phasen über das *Dialphylhydroxylamin* stattfindet:

$$R \cdot N(CH_3) \cdot NO_2 + H_2O = R \cdot N(CH_3) \cdot OH + HNO_2,$$
$$R \cdot N(CH_3) \cdot OH = R \cdot N : CH_2 + H_2O.$$

Doch schließen Franchimont und van Erp[2]) aus dem Verhalten einiger Nitramide — wie des Nitrohydantoins und seiner Methylderivate — gegen starke Basen, daß der Beginn der Reaktion eine einfache HNO_2-Abspaltung und keine Hydrolyse sei. Das Nitrohydantoin löst sich nämlich in kaltem Barytwasser unter Bildung von salpetriger Säure auf. Bei der Annahme, daß dieselbe durch direkte Abspaltung entsteht, könnte man sich die Reaktion folgendermaßen denken[3]):

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot N(NO_2) \\ | \\ CO \text{———} NH \end{matrix} \!\!\rangle CO \rightarrow HNO_2 + \begin{matrix} CH = N \\ | \\ CO \cdot NH \end{matrix} \!\!\rangle CO.$$

Ist diese Erklärung richtig, so kann die Reaktion ebenso gelingen, falls ein Wasserstoffatom der CH_2-Gruppe durch ein Alphyl ersetzt ist; aber wenn die beiden Wasserstoffatome substituiert sind, so darf sich keine salpetrige Säure bilden.

Das Experiment hat diese Erwartungen bestätigt und bildet also eine Stütze zur Annahme, daß die salpetrige Säure durch die Nitrogruppe mit einem Wasserstoffatom des benachbarten Kohlenstoffs gebildet wird.

Die Zersetzung der Dialphylnitramine ist zuerst am Dimethylnitramin studiert worden. Es bilden sich nach der obengenannten Regel salpetrige Säure, Methylamin, Formaldehyd und dessen Zersetzungsprodukte; nur zu einem ganz geringen Teil (etwa zu 1%) vollzieht sich sogleich die normale Amidspaltung. Die anderen aliphatischen Nitramine — wie Methyläthyl-, Methylbutyl- und Aethylpropylnitramin gehorchen sämtlich derselben Regel. Die Homologen des Dimethylnitramins mit zwei gleichen Alphylgruppen werden weit schwieriger von Alkalien angegriffen[4]).

Von den aromatischen wahren Nitraminen sind zwei Vertreter auf ihr Verhalten gegenüber Alkalien geprüft worden. Beim Phenyl-

[1]) A. **345**, 365 (1906). Vgl. auch: Franchimont und v. Erp, R. **15**, 173 (1896).

[2]) R. **15**, 166 (1896).

[3]) Man hat indessen kein organisches Produkt isolieren können.

[4]) v. Erp, R. **14**, 51 (1895); Umbgrove und Franchimont, R. **16**, 397 (1897).

methylnitramin[1]) verläuft die Spaltung wesentlich nach der van Erpschen Regel; aber das Benzylmethylnitramin[2]) verhält sich etwas abweichend, wird ja gerade die kleinste Gruppe (Methyl) zur Aminbildung benutzt.

Die aromatischen Nitramine, welche im Benzolkern stark negative Substituenten enthalten, erleiden dieselbe Spaltung wie die Nitramide und werden also gleich zur Besprechung gelangen. Eine Farbreaktion der Pikrylalphylnitramine mit Alkalien wird später[3]) erwähnt werden.

Ganz anders als bei den Nitraminen verläuft die Einwirkung der Alkalien auf die *Nitramide*. Es werden nicht die beiden Stickstoffatome voneinander getrennt, sondern die Bindung zwischen dem Aminstickstoffatom und der Acylgruppe wird aufgehoben.

Aus einem Monoacylnitramid erhält man folglich das freie Nitramid $NH_2 \cdot NO_2$ bzw. dessen Zersetzungsprodukte $N_2O + H_2O$:

$$\begin{matrix} Ac- \\ HO- \end{matrix} \!\!\begin{matrix} | \\ | \end{matrix}\!\! \begin{matrix} -NH \cdot NO_2 \\ -H \end{matrix} .$$

In der Kälte bilden die primären Nitramide mit der äquivalenten Menge einer Base die entsprechenden Salze. Erst in Gegenwart eines Ueberschusses der Base tritt die obenerwähnte Zersetzung ein. Der Nitroharnstoff wird in der Hitze von Alkalien angegriffen, das Nitrourethan indessen schon in der Kälte. Die vorsichtige Zersetzung dieser letzten Substanz führte Thiele und Lachman[4]) zum Nitramid $NH_2 \cdot NO_2$.

Von Ammoniak werden die primären Nitramide nur langsam zersetzt.

Die aliphatischen Alkylnitramide dagegen werden von Ammoniak in der Kälte sofort gespalten. Wie früher schon besprochen wurde, bilden sich bei dieser Reaktion Monoalphylnitramine nebst Amiden[5]):

$$R \cdot N(NO_2) \cdot Ac + NH_3 = R \cdot NH \cdot NO_2 + Ac \cdot NH_2.$$

Die negativ-substituierten Arylalphylnitramine $R \cdot N(NO_2) \cdot Ar$ werden beim Erhitzen mit Basen auf dieselbe Weise wie die Alkylnitramide zersetzt[6]).

---

[1]) Bamberger, B. **30**, 1251 (1897).

[2]) Franchimont und v. Erp, R. **14**, 242 (1895).

[3]) S. 425.

[4]) A. **288**, 267 (1895).

[5]) S. 367. Vgl. auch: Thiele und Lachman, A. **288**, 271 (1895); Scholl und Holdermann, A. **345**, 378 (1906).

[6]) S. 367.

Schließlich sei noch daran erinnert, daß einige Nitramide, wie das Nitrohydantoin, eine ganz abweichende, schon vorher besprochene Zersetzung durch Basen erleiden[1]).

§ 4. Einwirkung von Schwefelsäure.

1. Primäre Nitraminoverbindungen.

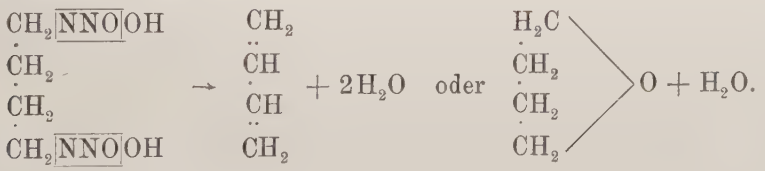
Die primären Nitraminoverbindungen werden beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure unter Entwicklung von Stickstoffoxydul zerstört. Zur Erklärung dieser Reaktion könnte man sich denken, daß das Nitramin in seine tautomere Form übergeht und alsdann in Stickstoffoxydul und Alkohol zerfällt:

$$R \cdot NH \cdot NO_2 \rightarrow R \cdot \boxed{N:NO}OH \rightarrow ROH + N_2O.$$

Ein Teil dieses Alkohols kann sich — falls es nicht der Methylalkohol ist — im Augenblicke seiner Entstehung in Wasser und einen ungesättigten Kohlenwasserstoff[2]) spalten. Auch ist die Bildung eines Aethers aus zwei Molekülen dieses Alkohols „in statu nascendi" sehr wohl möglich.

An vielen aliphatischen Nitraminen wurde konstatiert, daß der Stickstoff beim Kochen mit 2%iger Schwefelsäure quantitativ als Stickstoffoxydul entweicht. Das Aethylendinitramin sowie seine Homologen, das Trimethylen- und das Pentamethylen-dinitramin[3]) entwickeln der Theorie gemäß zwei Moleküle Stickstoffoxydul.

Das Tetramethylen-dinitramin, an dem die Zersetzung ausführlicher studiert wurde, lieferte außer Stickstoffoxydul und dem Alkohol Butandiol auch dessen Dehydratationsprodukte, Butadien und Tetramethylenoxyd. Dies stimmt vollständig mit der vorstehenden Erklärung überein[4]):



[1]) S. 397.

[2]) Die bekannte Bildung von Olefinen beim Erhitzen der Tetraalkylammoniumhydroxyde läßt sich gleichfalls auf den Zerfall der entstehenden Alkohole zurückführen.

[3]) Franchimont und Klobbie, R. **7**, 246, 350, 353 (1888).

[4]) Dekkers, R. **9**, 98 (1890). Beim Pentamethylen-dinitramin wurde schon früher dasselbe Verhalten konstatiert (Privatmitteil. Prof. Franchimonts).

Beim Hexylnitramin beobachtete van Erp[1]) eine etwas verwickeltere Zersetzung; es bildeten sich Stickstoffoxydul, Hexen, ein primärer und ein sekundärer Hexylalkohol und ein Dihexyläther.

Franchimont und Umbgrove[2]) beobachteten, daß die Monoalphylnitramine durch konzentriertere Schwefelsäure auch schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt werden. Das Methylnitramin entwickelt, wenn es eine Woche bei Zimmertemperatur der Einwirkung von 40%iger Schwefelsäure ausgesetzt wird, gerade ein Molekül Stickstoffoxydul. Seine Homologen — das Aethyl-, das Propyl- und das Butylnitramin — entwickeln daneben kleine Mengen von brennbaren Gasen; wahrscheinlich sind es ungesättigte Kohlenwasserstoffe, welche sich auf Kosten der Alkohole bilden.

Die Tatsache, daß die *Salze* der primären Nitramine sich ganz gleich wie die Nitramine selbst gegen verdünnte Schwefelsäure verhalten, veranlaßte Umbgrove und Franchimont[3]) zu der nachfolgenden Betrachtung über die Struktur dieser Salze.

Zur Erklärung der Zersetzung wurde im Beginn dieses Paragraphen angenommen, daß die Monoalphylnitramine sich zuerst in ihre Tautomeren R·N:NOOH verwandeln. Da die Alphylisonitraminalphylester[4]), denen man durchwegs eine ähnliche Struktur R·N:NOOR′ zuerkennt, viel leichter von Schwefelsäure zersetzt werden, so würde man geneigt sein, den langsamen Verlauf der Zersetzung primärer Nitramine der Trägheit, mit welcher sich die tautomere Umsetzung in saurer Flüssigkeit vollzieht, zuzuschreiben. Bei den Salzen der primären Nitramine würde man, falls sie sich von der tautomeren Form herleiten, eine schnellere Zersetzung erwarten. Es hat sich indessen gezeigt, daß die Silber- und Quecksilbersalze des Methylnitramins gleich langsam wie das Nitramin selber von verdünnter Schwefelsäure zersetzt werden. Vorausgesetzt, daß die genannten Annahmen richtig sind, so ist es also unwahrscheinlich, daß den Salzen die Formel R·N:NOOMe zukommt.

Beim *p*-Nitrobenzylnitramin[5]) erzeugt 90%ige Schwefelsäure eine stürmische Stickstoffoxydulentwicklung; daneben bildet sich der *p*-Nitrobenzylalkohol, welcher teilweise durch Schwefelsäure sul-

[1]) R. **14**, 43 (1895).
[2]) R. **17**, 287 (1898).
[3]) R. **17**, 289 (1898).
[4]) Das sind die Isomeren der sekundären Nitramine, welche auch wohl als Sauerstoffester der primären Nitramine bezeichnet werden.
[5]) Hantzsch, B. **31**, 183 (1898).

furiert wird. Im wesentlichen stimmt die Reaktion also mit der Zersetzung der aliphatischen Nitramine überein.

Die wahren *aromatischen* Nitramine, wie das Phenylnitramin, unterscheiden sich durch die Leichtigkeit, mit der sie sich unter dem Einfluß anorganischer Säuren in Nitraniline umlagern[1]. Mit konzentrierter Schwefelsäure verpufft das Phenylnitramin.

Die *primären Nitramide*, wie der Nitroharnstoff und mehrere Ester der Aminoameisensäure, werden nach Thiele[2] von konzentrierter Schwefelsäure in Amid und Salpetersäure gespalten. Die Nitrierung der Amide in schwefelsaurer Lösung erscheint folglich als eine umkehrbare Reaktion:

$$AcNH_2 + HNO_3 \rightleftarrows AcNHNO_2 + H_2O.$$

2. Sekundäre Nitramine.

Verdünnter Schwefelsäure gegenüber sind die *sekundären* Nitramine viel beständiger als die primären. Das Aethylpropylnitramin[3] z. B. wird von 40 %iger Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur nicht angegriffen, während ein Monoalphylnitramin, wie oben dargelegt wurde, schon bei gewöhnlicher Temperatur zerstört wird.

In konzentrierter Schwefelsäure[4] lösen sich die Dialphylnitramine leicht in der Kälte oder wenigstens bei gelinder Erwärmung, ohne daß eine Färbung oder Gasentwicklung auftritt. Beim vorsichtigen Verdünnen mit Wasser entweichen nitrose Dämpfe und nach Vertreibung dieser Stickstoffoxyde reduziert die Flüssigkeit Fehlingsche Lösung.

Wahrscheinlich bildet sich durch die Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure die Nitrosylschwefelsäure neben einem Hydroxylamin oder einem Imin:

$$\begin{matrix} RR'N- & -NO_2 \\ HO- & -SO_3H \end{matrix}$$ [5]

---

[1]) Vgl. S. 418.

[2]) A. **288**, 269 (1895); **296**, 108 (1897); **302**, 260 (1898); B. **29**, 943, Fußnote (1896). Die Thiele-Lachmannsche Nitraminreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure wird auf S. 423 besprochen.

[3]) Franchimont und Umbgrove, R. **17**, 290 (1898).

[4]) Franchimont und v. Erp, R. **15**, 173 (1896); Franchimont und Umbgrove, R. **17**, 275, 287 (1898).

[5]) Bei dieser Reaktion soll die Nitrogruppe sich mit einem Sauerstoffatom an den Schwefel binden: $SO_2(OH)ONO$. Ueberlegt man, daß die Nitroverbin-

oder:

$$R \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot C_nH_{2n+1} \rightarrow HNO_2 + R \cdot N : CH \cdot C_nH_{2n+1}.$$

Da diese Reaktion sich mit einigen Zentigrammen eines Nitramins ausführen läßt, findet sie Anwendung, um geringe Mengen eines Dialphylnitramins zu erkennen.

Das Phenylmethylnitramin verpufft mit konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung einer braunen Lösung[1]). Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure vollzieht sich die gewöhnliche Umlagerung der aromatischen Nitramine[2]).

Reverdin[3]) hat bei einer Anzahl Arylalphylnitramine die Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure studiert. Er beobachtete, daß dieselben sämtlich zu *Nitrosaminen* reduziert werden, indem daneben Amine als Zersetzungsprodukte der Nitrosamine entstehen. Bei dieser unerwarteten Reduktion der Nitrogruppe zur Nitrosogruppe unter dem Einflusse konzentrierter Schwefelsäure müssen sich zu gleicher Zeit auch Oxydationsprodukte bilden. In der Tat gelang es Reverdin[4]) bei der Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf einige Nitraminotoluole neben den Nitrosaminen, die durch Oxydation gebildeten Nitraminobenzoesäuren nachzuweisen.

§ 5. Einwirkung von unterchloriger Säure und Hypochloriten auf Monoarylnitramine.

Es wurde schon früher erwähnt, daß sich die Monoarylnitramine durch unterchlorige Säure in *Chloronitramine* verwandeln lassen:

$$Ar \cdot NH \cdot NO_2 + HOCl \rightarrow Ar \cdot NCl \cdot NO_2.$$

Diese Reaktion wurde zuerst von Bamberger[5]) beim Phenylnitramin beobachtet. Mit Chlorkalk und Essigsäure erhielt er eine ölige Substanz, welche sich in einem Tage in das p-Chlor-o-nitro-

---

dungen $X \cdot NO_2$ und die Nitrite $X \cdot O \cdot NO$ sich oft nebeneinander bilden, so erscheint die Annahme eines solchen Bindungswechsels bei der Nitrogruppe nicht zu abenteuerlich.

[1]) Bamberger, B. **27**, 367 (1894).

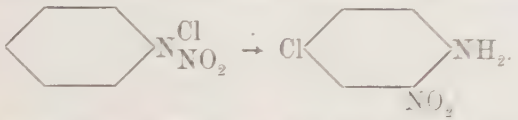
[2]) Vgl. S. 418.

[3]) Arch. Genève [4] **26**, 343, 679 (1908); **29**, 376, 552; **30**, 612 (1910); Bl. [4] **7**, 130 (1910); **9**, 43 (1911); **11**, 485 (1912); J. pr. [2] **81**, 177 (1910); **83**, 163 (1911). Vgl. besonders Liebl, Diss., Genf 1912.

[4]) J. pr. [2] **83**, 169 (1911).

[5]) B. **27**, 376 (1894).

anilin und ein Isomeres verwandelte. Die Nitrogruppe und das Chloratom waren also vom Stickstoff zum Kern gewandert:



Orton[1]) studierte die Einwirkung von unterchloriger Säure auf mehrere Arylnitramine, deren *ortho*- und *para*-Stellen sämtlich von Halogenatomen oder Methylgruppen eingenommen waren.

Leitet man Chlor durch die alkalische Lösung eines solchen Nitramins, so fällt das Chlorderivat aus. Ebenso bildet sich das Chloronitramin, wenn man die essigsaure Lösung des Nitramins mit einer verdünnten Chlorkalklösung versetzt. Auf diese Weise erhält man z. B. aus dem 2,4,6-Trichlorphenylnitramin das entsprechende Chloronitramin $C_6H_2Cl_3 \cdot NCl \cdot NO_2$.

Orton nimmt an, daß die Reaktion in zwei Phasen verläuft. Addierung von Chlor an die nach Hantzsch formulierte Metallverbindung und Abspaltung von Chlorkalium:

$$Ar \cdot N{=}NOOK \rightarrow Ar \cdot \underset{Cl}{N}{-}\underset{Cl}{N}OOK \rightarrow Ar \cdot \underset{Cl}{N}{-}NO_2$$

Außerdem entstehen die Chloronitramine aus den Diazotaten $Ar \cdot N : NOK$ mit Chlor. Unter gleichzeitiger Oxydation spielt sich dieselbe Reaktion ab.

Die Chloronitramine sind höchst unbeständig und bilden durch Einwirkung der verschiedensten Reagenzien sofort die ursprünglichen Nitramine zurück. Die Analyse läßt sich jodometrisch ausführen, denn die Chloronitramine scheiden aus Jodwasserstofflösung Jod aus.

Schließlich sei noch erwähnt, daß Zincke und Ellenberger[2]) aus dem 2-Nitramino-3,5-dinitro-p-xylol mit Chlorkalk eine Azoverbindung erhalten zu haben glauben.

§ 6. Einwirkung von Salpetersäure.

Bei der Reaktion mit Schwefelsäure wurde schon bemerkt, daß die primären Nitraminoverbindungen in Gegenwart von Säuren viel weniger beständig sind als die sekundären. Demnach werden fast alle *primären* Nitramine und Nitramide von absoluter Salpetersäure zerstört.

[1]) Soc. **81**, 965 (1902).
[2]) A. **339**, 215 (1905).

Da die Monoalkylnitramine als die Monoalkylamide der Salpetersäure anzusehen sind, ist die Möglichkeit einer Nitrierung durch die Salpetersäure sehr wohl denkbar. In diesem Falle sollte man zu den unbekannten Alkyldinitro-aminen $R \cdot N(NO_2)_2$ gelangen.

Dem Eintritt einer zweiten Nitrogruppe scheinen aber zu große Schwierigkeiten entgegenzustehen. Unter dem Einflusse absoluter Salpetersäure verliert das Methylnitramin schon unterhalb 0° seinen Stickstoff quantitativ als Oxydul[1]):

$$CH_3 \cdot NH \cdot NO_2 \rightarrow CH_3 \cdot N:NOOH \rightarrow CH_3OH + N_2O.$$

Der Methylalkohol bildet im Augenblicke seiner Entstehung mit Salpetersäure Methylnitrat.

Das Nitrourethan und der Nitroharnstoff werden von absoluter Salpetersäure unter Gasentwicklung zersetzt[2]). Das Nitroguanidin sowie das Mono- und das Dinitrobiuret gehören zu den beständigeren Verbindungen; die letztere wird sogar mit Hilfe absoluter Salpetersäure dargestellt.

Die einfachen Amide der aliphatischen Reihe, wie das Acetamid, werden von absoluter Salpetersäure zersetzt[3]). Auf Grund der Reaktionsprodukte meint Franchimont, daß zwar das Nitramid sich intermediär gebildet habe, aber daß es in Gegenwart von Salpetersäure unbeständig sei und zerfalle:

$$R \cdot CO \cdot NH \cdot NO_2 \rightarrow R \cdot CO \cdot N:NOOH \rightarrow R \cdot COOH + H_2O.$$

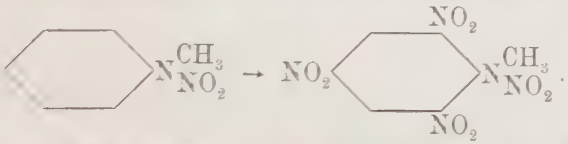
Die *sekundären* Nitramine und die Alkylnitramide der aliphatischen Reihe werden in salpetersaurer Lösung dargestellt und sind folglich bei niedriger Temperatur beständig gegen die Säure. Bisweilen ist es, wie bei der Darstellung des Nitropiperidins[4]), nötig, die Temperatur niedrig zu halten, um eine Zersetzung zu verhüten. Oft bildet die Nitraminoverbindung mit der Säure ein Nitrat, das erst beim Versetzen mit Wasser in seine Bestandteile zerfällt.

In der *aromatischen* Reihe beobachtet man keinen großen Unterschied zwischen primären und sekundären Nitraminoverbindungen in ihrem Verhalten gegen Salpetersäure.

Freilich wird das Phenylnitramin durch Salpetersäure zerstört, aber demgegenüber steht, daß gerade viele andere Monoarylnitramine mit Hilfe überschüssiger Salpetersäure dargestellt werden.

[1]) Franchimont, Versl. Amst. **6**, 265 (1897); R. **29**, 311 (1910).
[2]) Thiele und Lachman, A. **288**, 283, 289 (1895).
[3]) Franchimont, R. **2**, 340 (1883); **6**, 140 (1887).
[4]) Franchimont und Klobbie, R. **8**, 302 (1889).

Man hat indessen in der aromatischen Reihe einige andere Wirkungen der Salpetersäure zu beachten, zuerst die öfters erwähnte Isomerisierung zu Nitranilinen[1]) und ferner die Kernnitrierung. Als einfachstes Beispiel sei das Phenylmethylnitramin erwähnt, das beim Erhitzen mit absoluter Salpetersäure in das Pikrylmethylnitramin übergeht[2]):



Beim ersten Blick könnte man geneigt sein, diese Reaktion als eine gewöhnliche Kernnitrierung anzusehen. Ueberlegt man jedoch, daß die aromatischen Nitramine, deren *o*- und *p*-Wasserstoffatome nicht substituiert sind, in Gegenwart von starken Säuren sich sofort isomerisieren, so ist es viel wahrscheinlicher, daß sich intermediär bei dieser Reaktion Nitraniline, wie $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NH \cdot CH_3$, bilden.

Das schließlich entstehende Pikrylmethylnitramin ist gegen Salpetersäure sehr beständig und läßt sich sogar daraus umkristallisieren. Diese Eigenschaft teilt es mit vielen Arylalphylnitraminen, deren Kern schon genügend substituiert ist.

Zincke und Ellenberger[3]) erhielten beim Erhitzen des 2-Nitramino-3,5-dinitro-p-xylols mit Salpetersäure ein Indazol.

§ 7. Einwirkung von salpetriger Säure auf primäre Nitramine.

Die primären Nitramine werden von salpetriger Säure *diazotiert* unter gleichzeitiger Bildung von Salpetersäure. Bei den aromatischen Nitraminen wurde dies von Bamberger bewiesen, bei den aliphatischen hat Franchimont es aus den Zersetzungsprodukten abgeleitet.

Fügt man Methylnitramin[4]) und Kaliumnitrit in wäßriger Lösung zusammen, so färbt sich die Flüssigkeit gelb, während Stickstoff entweicht und Kaliumnitrat ausfällt. Daneben entstehen Methylalkohol, Dimethylnitramin und sein Isomeres.

Man kann sich vorstellen, daß zuerst das Methylnitramin salpetrige Säure in Freiheit setzt, alsdann sich hieran addiert und schließlich unter Abspaltung von Salpetersäure eine Diazoverbindung erzeugt:

$$CH_3 \cdot NH \cdot NO_2 + HNO_2 = CH_3 \cdot N : NOH + HNO_3.$$

[1]) Vgl. S. 418.
[2]) Backer, Diss., Leiden 1911, 181; R. **31**, 182 (1912).
[3]) A. **339**, 209 (1905).
[4]) Franchimont, R. **16**, 226 (1897).

Dieses Diazomethanhydrat zerfällt teilweise in Methylalkohol und Stickstoff; zu einem anderen Teil wirkt es, wie das Diazomethan, methylierend auf das übrige Nitramin, so daß Dimethylnitramin und sein Isomeres entstehen. Die gelbe Farbe der Flüssigkeit verrät wohl das Diazomethan, welches sich aus dem Hydrat durch Wasserabspaltung bildet:

$$CH_3 \cdot N : NOH = CH_2 : N \vdots N + H_2O.$$

Das Phenylnitramin[1]) wird durch salpetrige Säure quantitativ in Benzoldiazoniumnitrat übergeführt:

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NO_2 + HNO_2 = C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NO_3 + H_2O.$$

Diese Reaktion, welche bei fast[2]) allen Monoarylnitraminen gelingt, wird gewöhnlich als eine „Diazotierung" angesprochen. Man kann sie jedoch mit gleichem Rechte eine „Reduktion" des Nitramins zu der Diazoverbindung nennen. Die entgegengesetzte Reaktion, die Oxydation einer Diazoverbindung mit Salpetersäure zu einem Nitramin, scheint noch nicht gelungen zu sein[3]). Nur könnte man gewissermaßen die bekannte Oxydation der Isodiazotate zu Nitraminen als eine Umkehrung der jetzt betrachteten Diazotierung ansehen, obwohl die Reaktionsbedingungen ganz andere sind.

Zur praktischen Ausführung der Diazotierungsreaktion versetzt man die essigsaure Lösung des Nitramins mit Natriumnitrit, oder man behandelt dasselbe in ätherischer Lösung mit Amylnitrit oder Salpetrigsäureanhydrid. Scholl[4]) diazotierte ein in konzentrierter Salpetersäure gelöstes Nitraminoanthrachinon mit Salpetrigsäureanhydrid.

Die Diazotierung kann bisweilen zur Darstellung schwer zugänglicher Diazoverbindungen praktisch angewendet werden[5]). Ferner verdient sie auch Interesse als Hilfsmittel zur Charakterisierung von Nitraminen, welche man nachher in der Form ihrer Diazoverbindungen mit Phenolen oder Aminen kuppelt.

Ein eigentümlicher Vorgang ist die Selbstdiazotierung, welche das Phenylnitramin erleidet, wenn seine Benzollösung längere Zeit im Sieden erhalten wird[6]). Wahrscheinlich bildet sich durch

[1]) Bamberger, B. **30**, 1248 (1897).

[2]) Es gelang Witt nicht, das Pikrylnitramin zu diazotieren (B. **42**, 2960 [1909]).

[3]) Nach Witt sind die Diazoniumnitrate sehr beständig gegen Salpetersäure (B. **42**, 2955 [1909]).

[4]) B. **37**, 4435 (1904).

[5]) Zincke, A. **339**, 205, 209 (1905).

[6]) Bamberger, B. **30**, 1249 (1897).

teilweise Zersetzung etwas salpetrige Säure, welche die Diazotierung bewirkt.

Die *s*-trisubstituierten Phenylnitramine verlieren ihre Nitramingruppe unter dem Einflusse alkoholischer Salzsäure. Orton[1]) schreibt diese Reaktion der intermediären Bildung eines Diazoniumsalzes zu; dasselbe kann in der alkoholischen Lösung seine Diazogruppe abspalten und also den Kohlenwasserstoff erzeugen.

§ 8. Einwirkung von Oxydationsmitteln.

Im allgemeinen sind die Nitramine — besonders die sekundären Verbindungen — ziemlich beständig gegen Oxydationsmittel. Daher sind hierüber nur wenige Beobachtungen zu erwähnen.

Der Nitroharnstoff wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht von Kaliumchlorat und Salzsäure angegriffen[2]).

Franchimont und Klobbie[3]) haben versucht, Brom, sowie andere Oxydationsmittel, auf die Metallderivate der Monoalphylnitramine einwirken zu lassen. Sie hofften auf diese Weise zu *Nitrohydrazinen*[4]) zu gelangen:

$$2R \cdot N(NO_2)K + Br_2 = R \cdot N(NO_2) \cdot N(NO_2) \cdot R + 2KBr.$$

Es ließen sich jedoch keine einheitlichen Reaktionsprodukte fassen.

Die Arylalphylnitramine sind gegen Oxydationsmittel sehr beständig. Oft lassen sich dieselben, falls sie nicht weiter nitrierbar sind, aus Salpetersäure umkristallisieren. Eine essigsaure Lösung von Chromsäure[5]) greift solche Nitramine nicht an, wie sich bei Pikrylmethylnitramin und Tetranitro-bis-methylnitramino-diphenyl zeigte. Enthält das Molekül außerdem oxydable Gruppen, so werden nur diese von den Oxydationsmitteln angegriffen. Das Tetranitro-bis-methylnitramino-diphenylmethan z. B. läßt sich mit Chromsäure zum entsprechenden Benzophenon oxydieren, während die beiden Nitraminfunktionen unverändert erhalten bleiben.

---

[1]) Soc. **81**, 967 (1902).

[2]) Thiele und Lachman, A. **288**, 284 (1895).

[3]) R. **7**, 357 (1888).

[4]) Ponzio hat ein nitriertes Hydrazin beschrieben, nämlich das Benzoylphenyl-nitronitrosohydrazin $C_6H_5 \cdot CO \cdot N(NO_2) \cdot N(NO) \cdot C_6H_5$ (G. **38**, I, 515 [1908]). Die bei den neueren Untersuchungen über die Nitrosohydrazine erhaltenen Resultate lassen eine Bearbeitung des Gebietes der Nitrohydrazine gar nicht aussichtslos erscheinen.

[5]) v. Romburgh, R. **7**, 231, 235, Fußnote (1888).

Die Einwirkung von unterchloriger Säure auf die primären Nitramine ist früher schon besprochen worden [1]).

Zincke und Ellenberger [2]) beobachteten eine eigentümliche Reaktion bei der Einwirkung von Chlor oder Acetylchlorid auf das 2-Nitramino-3,5-dinitro-*p*-xylol. Die Kernnitrogruppen werden durch Chloratome ersetzt, während die Nitraminfunktion ein Diazoniumperchlorid ergibt:

$$C_6H(NO_2)_2(CH_3)_2(NH \cdot NO_2) \rightarrow C_6HCl_2(CH_3)_2(N_2Cl_3).$$

§ 9. Einwirkung von Reduktionsmitteln.

Durch heftige Reduktionsmittel werden die Nitramine gespalten unter Bildung von *Aminen* und *Ammoniak*:

$$:N \cdot NO_2 \rightarrow :NH + NH_3.$$

Wendet man jedoch eine vorsichtige Reduktionsmethode an – wie Zink und Essigsäure bei niedriger Temperatur oder eine geeignete elektrochemische Reduktion —, so gelingt es in vielen Fällen, die Bindung zwischen den beiden Stickstoffatomen zu erhalten. Alsdann bildet sich zunächst ein *Nitrosamin* und schließlich ein *Hydrazin*:

$$=N—NO_2 \rightarrow =N—NO \rightarrow =N—NH_2.$$

Das Nitrosamin entsteht als Zwischenprodukt bei den sekundären Nitraminoverbindungen und vielleicht auch bei den primären Nitramiden.

Die Nitrosoderivate der primären Amine sind jedoch im allgemeinen nicht beständig; dieselben isomerisieren sich sofort zu Diazoverbindungen. Bisweilen lassen sich die letzteren in alkalischer Lösung als *Isodiazotate* isolieren. Aber gewöhnlich zerfallen die Diazoverbindungen, wenn man sie nicht unmittelbar zu Hydrazinen weiter reduziert, in *Alkohole* und *Stickstoff*:

$$RN=NOH \rightarrow ROH + N_2.$$

Nach diesen allgemeinen Betrachtungen mögen die primären und die sekundären Nitraminoverbindungen im speziellen besprochen werden.

Primäre Nitraminoverbindungen. Ein geeignetes Beispiel, um die vorhergehende Auseinandersetzung zu erläutern, bildet das Methylnitramin, welches, je nach den Reduktionsbedingungen, vier verschiedene organische Endprodukte zu liefern vermag.

---

[1]) Siehe S. 402.

[2]) A. **339**, 211 (1905).

Zink und Essigsäure führen das Methylnitramin unter Stickstoffabspaltung in Methylalkohol über[1]. Die alkalische Reduktion mittels Natriumamalgam ergibt Methylamin[2], während Aluminium in alkalischer Lösung Methylisodiazotat erzeugt[3]. Schließlich gelangt man durch Einwirkung von Zink mit Salzsäure zum Methylhydrazin[4].

Aethylnitramin läßt sich durch Zink und Salzsäure zu einem geringen Teile in Aethylhydrazin überführen[3].

Aus dem *Nitroguanidin* entsteht bei vorsichtiger Reduktion mittels einer beschränkten Menge verdünnter Schwefelsäure und Zinkstaub die Nitrosoverbindung[5]. Die vollständige Reduktion zum Aminoguanidin gelingt mit Zinkstaub und Essigsäure[6] und auch recht gut elektrochemisch[7]; die beste Ausbeute erzielt man in einer schwach schwefelsauren Lösung mit einer verzinnten Kathode bei niedriger Temperatur.

Phenylnitramin wird nach Bamberger[8] von Zink- und Essigsäure in Diazobenzol, aber von Natriumamalgam in Phenylhydrazin übergeführt. Daneben bilden sich in den beiden Fällen Anilin und Ammoniak. Reduziert man vorsichtig mit einer geringen Menge Natriumamalgam, so entsteht das Isodiazotat.

Die Bildung von Diazoverbindungen bei der Reduktion der *Arylnitramine* ist öfters beobachtet worden. Wie früher schon erwähnt wurde, gelingt diese Reaktion durch Einwirkung von salpetriger Säure[9], und eigentümlicherweise können auch Bromwasserstoffsäure und Salpetersäure in essigsaurer oder alkoholischer Lösung dieselbe Reduktion zustande bringen[9]. Indessen lösen gewöhnlich die Reduktionsmittel die Bindung zwischen den beiden Stickstoffatomen der Arylnitramine und liefern also Arylamine[10].

---

[1]) Franchimont, R. **13**, 314 (1894).

[2]) Thiele, A. **376**, 254 (1910). Zuerst sah Thiele das bei der Reduktion des Methylnitramins auftretende Zwischenprodukt als *Diazomethan* an, welches er durch seine methylierende Wirkung auf Naphthol nachwies. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß das Methylnitramin für sich auch ein Methylierungsmittel darstellt (R. **15**, 215).

[3]) Thiele und Meyer, B. **29**, 961 (1896).

[4]) Thiele, A. **273**, 133 (1893).

[5]) Thiele, A. **270**, 23 (1892).

[6]) Frank, Diss., Gießen 1903; Böhringer und S., D.R.P. 167637 (1904); Frdl. **8**, 1236; Gorr, Diss., Gießen 1908.

[7]) B. **26**, 491 (1893); **27**, 359, 365, 1181 (1894); **30**, 1249 (1897).

[8]) Siehe S. 405.

[9]) Orton und Pearson, Soc. **93**, 731 (1908).

[10]) Scholl und Krieger, B. **37**, 4684 (1904); Zincke und Kuchenbecher, A. **330**, 13, 35 (1904).

Von den *primären Nitramiden* sei zunächst das *Nitraminoameisensäuremethyl* erwähnt. Es läßt sich mittels Zink und Essigsäure in die Nitrosoverbindung überführen[1]). Die elektrochemische Reduktion an einer verzinnten Kathode in ganz schwach saurer Lösung liefert mit sehr guter Ausbeute das zugehörige Hydrazin[2]).

Das *Nitramino-ameisensäureäthyl* — das gewöhnliche Nitrourethan — wird durch Zink und Essigsäure im Ueberschusse zum Hydrazin reduziert; bei Anwendung einer beschränkten Menge des Reduktionsmittels erhält man das sog. Nitrosourethan[3]). Bei der Elektroreduktion in sehr schwach saurer Lösung mit einer verzinnten Kathode entsteht das zugehörige Hydrazin mit guter Ausbeute[4]).

Die Reduktion des *Nitroharnstoffs* mit Zink und Essigsäure gelingt nur höchst unvollständig; reduziert man jedoch mit Zink und Salzsäure bei niedriger Temperatur, so erhält man das Semikarbazid in guter Ausbeute[5]). Noch bessere Resultate gibt die Elektroreduktion[6]), und zwar am vorteilhaftesten unter Benutzung eines schwach sauren Elektrolyten und einer gekühlten Zinnkathode[7]).

Das *Nitrobiuret* läßt sich durch Zink und Salzsäure[8]) und ebenfalls durch elektrochemische Reduktion[9]) in Amidobiuret überführen.

Das einzige aromatische Nitramid, welches man reduziert hat, ist das *Benzolsulfonnitramid.* Während die meisten Reduktionsmittel eine Spaltung hervorrufen, gelangte Hinsberg[10]) mit Hilfe von Zink und Essigsäure zum Hydrazid.

Sekundäre Nitraminoverbindungen. Den Beweis dafür, daß die beiden Stickstoffatome in den Nitraminen unmittelbar aneinander gebunden sind, hat Franchimont[11]) geliefert, indem er das *Dimethylnitramin* mit Zink und Essigsäure zum as-Dimethylhydrazin reduzierte. Nach derselben Methode hat man aus *Methylbutylnitramin*[12]), *Nitro-*

---

[1]) Thiele und Dent, A. **302**, 251 (1898).
[2]) Backer, R. **31**, 15 (1912).
[3]) Thiele und Lachman, A. **288**, 293, 304 (1895).
[4]) Backer, R. **31**, 20 (1912).
[5]) Thiele und Heuser, A. **288**, 311 (1895).
[6]) Holroyd, Soc. **79**, 1326 (1901).
[7]) Backer, R. **31**, 25 (1912).
[8]) Thiele und Uhlfelder, A. **303**, 99 (1898).
[9]) Gorr, Diss., Gießen 1908.
[10]) B. **27**, 600 (1894).
[11]) R. **3**, 427 (1884).
[12]) Franchimont und v. Erp, R. **14**, 317 (1895).

piperidin[1]), *Dinitropiperazin*[2]) und *Phenylmethylnitramin*[3]) die zugehörigen Hydrazine erhalten. Hierbei scheint sich immer ein Teil des Nitramins unter Bildung von Amin und Ammoniak zu spalten[4]).

Gewöhnlich ist die Hydrazinausbeute besser, wenn man die Reduktionen elektrochemisch ausführt; bieten doch die elektrochemischen Methoden eine viel größere Freiheit bei der Wahl der geeignetsten Reaktionsbedingungen. An verzinnter Kathode lassen sich *Dimethylnitramin*, *Nitropiperidin*, *Dinitropiperazin*, *Aethylenbismethylnitramin* und *Phenylmethylnitramin* leicht zu den entsprechenden Hydrazinen reduzieren[5]). Die Zusammensetzung der Kathodenflüssigkeit muß je nach der Beständigkeit und Löslichkeit des Nitramins gewählt werden.

Um aus dem *Phenylmethylnitramin* das Nitrosamin zu erhalten, reduziert man mit einer beschränkten Menge Zink und Essigsäure[6]). Bei vielen Arylalphylnitraminen läßt sich, wie Reverdin fand, die Reduktion zu den Nitrosaminen auch mit konzentrierter Schwefelsäure bewirken[7]).

Bei einigen Alkylnitramiden hat man die Reduktion zu Hydrazinderivaten vergeblich versucht. Das Oxalyl-bis-methylnitramid[8]) wird von Zink und Essigsäure unter Bildung des Dimethyloxamids zersetzt, und das Nitrohydantoin[9]) wird von Stannochlorid mit Salzsäure in das Hydantoin zurückgeführt.

Nur beim *Methylnitramino-ameisensäuremethyl* ist die Reduktion zum Hydrazid gelungen. Dasselbe läßt sich nämlich mit Zink und Essigsäure in das Methylhydrazino-ameisensäuremethyl überführen[10]). Eine viel bessere Ausbeute erhält man, wenn man die Reduktion elektrochemisch ausführt[10]).

Die nachfolgende Tabelle faßt die Beobachtungen über die Reduktion der Nitraminoverbindungen zu Hydrazinderivaten zusammen, und gibt die Ausbeuten, welche nach verschiedenen Methoden erhalten worden sind, an.

---

[1]) Franchimont, R. **15**, 73, Fußnote (1896).
[2]) W. A. v. Dorp d. J., R. **28**, 73 (1909).
[3]) Bamberger, B. **27**, 371 (1894).
[4]) Auch Schwefelammonium kann eine solche Spaltung bewirken (Pinnow und Oesterreich, B. **31**, 2926 [1898]).
[5]) Backer, R. **31**, 151, 156, 161, 175 (1912).
[6]) Bamberger, B. **27**, 371 (1894).
[7]) Vgl. S. 402.
[8]) Franchimont, R. **4**, 199 (1885).
[9]) Harries und Weiß, A. **327**, 373 (1903).
[10]) Backer, Diss., Leiden 1911, 192; R. **31**, 190 (1912).

Nitramine	Hydrazin-ausbeute	Reduktionsmethode		Literatur
Methylnitramin	gering	—	Zink, Salzsäure	Thiele u. Meyer, B. **29**, 962.
Aethylnitramin	"	"	" "	" " " "
Nitroguanidin	?	—	" Essigsäure	Thiele, A. **270**, 23.
"	30—38%	*elektr.*	Blei, Schwefelsäure	Frank, Diss., Gießen 1903.
"	80%	"	Zinn, "	Böhringer, D.R.P. 167637.
"	50 "	"	" "	Gorr, Diss., Gießen 1908.
"	30—35%	"	" Essigsäure	" " " "
Phenylnitramin	?	—	Natriumamalgam	Bamberger, B. **27**, 365.
Nitramino-ameisensäure-methyl	54%	*elektr.*	Zinn, Essigsäure	B.[1])
"	88 "	"	" " und Natriumacetat	B.
"	81 "	"	" Natriumsulfatlösung	B.
Nitramino-ameisensäure-äthyl	?	—	Zink, Essigsäure	Thiele u. Lachman, A. **288**, 293.
"	21%	*elektr.*	Zinn, Schwefelsäure	B.
"	56 "	"	" Essigsäure	B.
"	70 "	"	" " und Natriumacetat	B.
Nitroharnstoff	40—55%	—	Zink, Salzsäure	Thiele u. Heuser, A. **288**, 311.
"	60%	*elektr.*	Eisen, Chlorammoniumlösung	Holroyd, Soc. **79**, 1326.
"	74 "	"	Zinn, Essig-schwefelsäure	B.
Nitrobiuret	40—50%	—	Zink, Salzsäure	Thiele u. Uhlfelder, A. **303**, 99.
"	48%	*elektr.*	Zinn, Schwefelsäure	Gorr, Diss., Gießen 1908.
"	25—30%	"	" Essigsäure	" " " "
Benzolsulfonnitramid	gering		Zink, "	Hinsberg, B. **27**, 600.
Dimethylnitramin	?	—	" "	Franchimont, R. **3**, 427.
"	69%	*elektr.*	Zinn, Schwefelsäure	B.
Methylbutylnitramin	?	—	Zink, Essigsäure	Franchimont u. v. Erp, R. **14**, 317.
Nitropiperidin	70%	—	" "	B. Siehe auch R. **15**, 73.
"	52 "	*elektr.*	Nickel, Natriumacetatlösung	B.
"	52 "	"	Zinn, Schwefelsäure	B.
Dinitropiperazin	4 "	—	Zink, Essigsäure	B. Siehe v. Dorp, R. **28**, 73.
"	24 "	*elektr.*	Blei, Essig-schwefelsäure	B.
"	26 "	"	Zinn, Essigsäure	B.
Aethylen-bis-methyl-nitramin	40 "	"	" " und Natriumacetat	B.
Phenylmethylnitramin	?	—	Zink, Essigsäure	Bamberger, B. **27**, 371.
"	54%	*elektr.*	Zinn, Essigsäure und Natriumacetat	B.
Methylnitramino-ameisensäuremethyl	3—5%	—	Zink, Essigsäure	B.
Methylnitramino-ameisensäuremethyl	51%	*elektr.*	Zinn, Schwefelsäure	B.

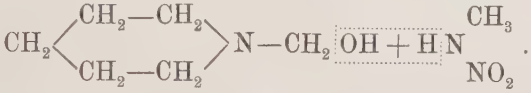
[1]) Die mit B. bezeichneten Versuche sind beschrieben worden in: Backer, De nitraminen en hunne electrochemische reductie tot hydrazinen, Diss., Leiden 1911. Siehe: R. **31**, 1 u. 142 (1912).

§ 10. Einwirkung von Alkoholen auf primäre Nitramine.

Da die Monoalkylnitramine sich wie Säuren verhalten, so erscheint es möglich, daß sie von Alkoholen in *Ester* übergeführt werden.

In der Tat gelang es Franchimont, mittels einiger stark basischer Alkohole — *1,1-Aminoalkohole* — von mehreren primären aliphatischen Nitraminen die *verseifbaren Ester* darzustellen. Vorläufig gab er diesen Verbindungen die Formel der sekundären Nitramine $RR'N \cdot NO_2$; doch ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß es Isomere, die sog. Sauerstoffester $R \cdot N : NOOR'$, sind.

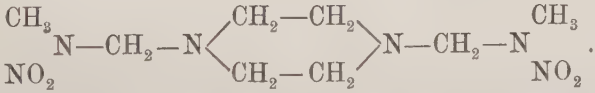
Den ersten verseifbaren Ester erhielt Franchimont[1]) aus Methylnitramin mit Piperidino-methylalkohol:



Dieser Ester wird in wäßriger Lösung von Alkalien sofort verseift unter Zurückbildung des Alkohols und des Nitramins. Das Butylnitramin sowie das „zweibasische" Aethylendinitramin reagieren mit diesem Alkohol auf dieselbe Weise.

Da die 1,1-Aminoalkohole aus den Aldehyden durch Addierung von Ammoniak oder Aminen entstehen, so erhält man solche Ester gleichfalls, wenn man das Nitramin, einen geeigneten Aldehyd und Ammoniak oder ein Amin in wäßriger Lösung zusammenbringt[2]).

Versetzt man eine Lösung von Piperazin und Formaldehyd mit der theoretischen Menge Methylnitraminlösung, so fällt sofort der Methylnitraminester des zweiwertigen Piperazino-dimethylalkohols aus[3]):



Eine ganz analoge Reaktion gibt das Methylnitramin mit Formaldehyd und Ammoniak[4]). Unter diesen Umständen scheint sich das Ammoniak mit drei Molekülen Formaldehyd zu einem dreiwertigen Alkohol $N(\cdot CH_2OH)_3$ zu vereinigen; durch Einwirkung des Methyl-

[1]) Versl. Amst. **5**, 367 (1897); R. **29**, 307 (1910).

[2]) Die Aldehyde an sich reagieren nicht mit den Nitraminen (v. Erp, R. **14**, 48 [1895]; Franchimont, R. **29**, 306 [1910]).

[3]) Franchimont, R. **29**, 309 (1910).

[4]) Franchimont, Versl. Amst. **19**, 501 (1910).

nitramins auf diesen Alkohol bildet sich alsdann das Stickstoff-trimethylnitraminomethylen:

$$N(\cdot CH_2OH)_3 + 3\,CH_3 \cdot NH \cdot NO_2 \rightarrow N[\cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3]_3.$$

§ 11. Einwirkung von organischen Säurechloriden auf primäre Nitramine.

Während die organischen Säureanhydride[1]) auf die primären Nitramine gar nicht einwirken, reagieren die Säurechloride im allgemeinen wohl mit den Nitraminen oder ihren Salzen. Diese Reaktion besteht gewöhnlich in einer Zersetzung des Nitramins.

Nur mit den Chloriden der Methyl- und Aethylkohlensäure — das sind die Chlorameisensäureester — hat man eine einfache Acylierung erzielen können. Läßt man diese Chloride auf die Salze der primären Nitramine einwirken, so bilden sich Alkylnitrourethane[2]). Eine ganz analoge Reaktion gelingt mit dem — freilich nicht zu den Säurechloriden gehörenden — Pikrylchlorid; mit den Metallderivaten der Monoalphylnitramine bildet es Pikrylalphylnitramine[3]).

Die übrigen Säurechloride, welche man untersucht hat, reagieren nicht oder sie wirken zersetzend auf die Nitramine und ihre Salze[4]). Das Acetylchlorid z. B. gibt mit Methylnitramin und mit Propylnitraminsilber Stickstoffoxydulentwicklung. Das Benzoylchlorid zersetzt das Methylnitramin sowie die Silbersalze des Methylnitramins und des Propylnitramins; mit Phenylnitramin[5]) findet keine Reaktion statt.

Die Zersetzung, welche nach obigen Beispielen mehrere Nitramine und ihre Salze durch die Säurechloride erleiden, könnte wohl eine Andeutung dafür sein, daß solche Nitramine in ihrer tautomeren Form acyliert werden[6]): $R \cdot N : NOO \cdot CO \cdot R'$. Die Stickstoffoxydulentwicklung würde sich aus der Unbeständigkeit dieser hypothetischen Verbindung leicht erklären lassen. Indessen ist es auch möglich, daß die Säurechloride in diesen Fällen gar nicht acylierend gewirkt haben.

---

[1]) Franchimont, R. **29**, 304 (1910); Bamberger, B. **27**, 378 (1894).

[2]) Siehe S. 383.

[3]) Vgl. S. 375.

[4]) Franchimont und Klobbie, R. **8**, 297 (1889); Simon Thomas, Diss., Leiden 1890, 51; R. **9**, 85 (1890); Franchimont, R. **29**, 303 (1910).

[5]) Bamberger, B. **27**, 378 (1894).

[6]) Franchimont, R. **29**, 304 (1910).

§ 12. Einwirkung von Aminen.

Die Amine können sich, ebenso wie das Ammoniak, mit den *sauren* Nitraminoverbindungen zu Salzen vereinigen[1]).

Bei den *Alkylnitramiden*[2]) und den negativ-substituierten *Arylalphylnitraminen*[3]) verursachen die Amine dieselbe Spaltung wie Ammoniak; es bilden sich also primäre Nitramine. Das Pikrylmethylnitramin z. B. reagiert mit Anilin folgendermaßen:

$$C_6H_2(NO_2)_3 \cdot N(NO_2)CH_3 + NH_2C_6H_5 =$$
$$= C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NHC_6H_5 + HN(NO_2)CH_3.$$

o-Toluidin reagiert nur langsam, die *m*-Verbindung etwas besser, und das *p*-Toluidin ist fast ebenso gut als das Anilin für die Spaltung geeignet. *o*-Anisidin reagiert auch leicht, und das α-Naphthylamin wirkt besser als die β-Verbindung. Mit Aethylanilin, dem einzigen sekundären Amin, das geprüft wurde, findet Verharzung statt. In dem 1,3-Dimethylnitramino-2,4,6-trinitrobenzol werden die beiden Nitraminogruppen bei der Behandlung mit *p*-Toluidin ersetzt[4]):

$$C_6H(NO_2)_3[N(NO_2)CH_3]_2 + 2NH_2C_6H_4CH_3 =$$
$$= C_6H(NO_2)_3(NHC_6H_4CH_3)_2 + 2HN(NO_2)CH_3.$$

Bei aromatischen Nitraminen, die im Kerne leichtbewegliche Gruppen enthalten, können die Amine substituierend reagieren[5]).

Scholl und Krieger[6]) untersuchten das Verhalten der Nitraminogruppe eines Anthrachinonderivats gegenüber aromatischen Aminen. Mit *Anilin* gab das Nitramin in seiner tautomeren Form[7]), unter gleichzeitiger Reduktion reagierend, eine Diazoamidoverbindung:

$$Ar \cdot N : NOOH + NH_2 \cdot C_6H_5 = Ar \cdot N : N \cdot NH \cdot C_6H_5 + H_2O + O.$$

Das *Dimethylanilin* kuppelte sich mit dem Nitramin, ohne reduziert zu werden:

$$Ar \cdot N : N(O)OH + C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 =$$
$$= Ar \cdot N : N(O) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 + H_2O.$$

---

[1]) Die aliphatischen Nitramine sind zu schwach sauer, um sich mit den aromatischen Aminen zu vereinigen (R. **29**, 307, Fußnote).

[2]) Scholl und Holdermann, A. **345**, 379 (1906).

[3]) v. Romburgh, R. **8**, 280 (1890); v. Romburgh und Maurenbrecher, Versl. Amst. **15**, 731 (1907).

[4]) Privatmitteilungen von Prof. v. Romburgh.

[5]) Sommer, J. pr. [2] **67**, 520 (1903); v. Romburgh, R. **8**, 279 (1889).

[6]) B. **37**, 4686 (1904).

[7]) Scholl und Krieger wählen für diese tautomere Form die sog. Azoxyformel.

§ 13. Einwirkung von Isocyansäureestern auf primäre Nitramine.

Die Formel der *primären Nitramine* erinnert einigermaßen an diejenige der *sekundären Amine;* in beiden Fällen trägt der Aminstickstoff ein Wasserstoffatom:

$$R \cdot \overset{\times}{N}H \cdot NO_2 \quad \text{und} \quad R \cdot \overset{\times}{N}H \cdot R'.$$

Man könnte also eine gewisse Analogie zwischen den Reaktionen dieser beiden Körperklassen erwarten. Tatsächlich reagieren die primären Nitramine mit Halogenalkylen (darunter auch Pikrylchlorid), Dimethylsulfat, unterchloriger Säure, sowie mit einigen Säurechloriden, genau wie die sekundären Amine, wenn auch unter etwas anderen Bedingungen.

Eine weitere Reaktion, welche die primären Nitramine gemäß ihrem Amincharakter zeigen, ist die Harnstoffbildung mit Isocyansäureestern. Freilich ist diese Reaktion bisher nur in einem einzigen Falle durchgeführt worden, aber unzweifelbar wird sich dieselbe auch verallgemeinern lassen.

Das Methylnitramin addiert sich nämlich nach Scholl und Holdermann[1]) an das Phenylisocyanat unter Bildung von Phenylmethylnitroharnstoff:

$$CH_3 \cdot NH \cdot NO_2 + C_6H_5 \cdot N \cdot CO{=}CO \begin{matrix} NH \cdot C_6H_5 \\ N\begin{matrix} CH_3 \\ NO_2 \end{matrix} \end{matrix}.$$

Beim unsubstituierten Nitramid $NH_2 \cdot NO_2$ hat man keine Reaktion mit Phenylisocyanat beobachtet[2]).

Das Methylnitramin macht aus Kaliumisocyanat die Isocyansäure frei, welche sich sofort polymerisiert[3]); es bildet sich also kein Harnstoffderivat[4]).

Das Phenylnitramin ist vielleicht zu stark sauer für die Harnstoffbildung; es wirkt auf eine ganz andere Weise mit Phenylisocyanat[5]).

§ 14. Denitrierung der aromatischen Nitramine.

In den aromatischen Nitraminen wird beim Erhitzen mit Phenol die Nitrogruppe durch Wasserstoff ersetzt:

$$Ar \cdot NH \cdot NO_2 \rightarrow Ar \cdot NH_2 \quad \text{und} \quad Ar \cdot N(NO_2)R \rightarrow Ar \cdot NHR.$$

[1]) A. **345**, 379 (1906).

[2]) Thiele und Lachman, A. **288**, 275 (1895).

[3]) Franchimont, R. **29**, 307 (1910).

[4]) Auch nicht, wenn man zwei Moleküle Methylnitramin mit einem Molekül Kaliumisocyanat in wäßriger Lösung versetzt (Beobachtung des Verfassers).

[5]) Bamberger, B. **27**, 378 (1894).

Diese bemerkenswerte Reaktion, welche wahrscheinlich durch die leichte Nitrierbarkeit des Phenols hervorgerufen wird, wurde von van Romburgh[1]) aufgefunden. Dieser Forscher entdeckte sie beim Pikrylmethylnitramin, das durch siedendes Phenol in das Pikrylmethylamid überging.

Die Eliminierung der Nitrogruppe kann mitunter zur Darstellung von Anilinen, welche auf anderem Wege schwer zu erhalten sind, dienen[2]); jedoch hat sie hauptsächlich zur Konstitutionsbestimmung aromatischer Nitramine Anwendung gefunden. Man hat ja in dieser Reaktion eine Andeutung, daß die ersetzbare Nitrogruppe sich am Stickstoff befindet[3]) und kann vielleicht das entstandene Amin mit einer bekannten Verbindung identifizieren[4]).

Zur praktischen Ausführung der Denitrierung kann es vorteilhaft sein, außer dem Phenol auch etwas konzentrierte Schwefelsäure zuzugeben.

Pinnow[5]) ließ die amylalkoholische Lösung seiner Nitramine längere Zeit mit Phenol und ein wenig Schwefelsäure sieden.

Scholl[6]) erhielt bei den Nitramino-anthrachinonen (primäre Nitramine) die besten Resultate bei Gegenwart einer großen Menge Schwefelsäure. Er brachte z. B. einen Teil des Nitramins bei gewöhnlicher Temperatur in ein turbiniertes Gemisch von einem Teil Phenol und zehn Teilen Schwefelsäure. Uebrigens gelingt die Reaktion in vielen Fällen auch mit anderen nitrierbaren Phenolen, Kohlenwasserstoffen oder Alkoholen, sei es mit oder ohne Zusatz von Säuren; zuweilen kann ein Amin als Denitrierungsmittel dienen[7]).

Es gibt große Unterschiede in bezug auf die Leichtigkeit, mit der eine solche Reaktion sich vollzieht[8]). Nitrogruppen im Kerne üben einen befestigenden Einfluß auf die Nitrogruppe aus, welche an den Stickstoff gebunden ist. Als Beispiel eines leicht zersetzbaren Pro-

---

[1]) R. **5**, 241 (1886); **6**, 370 (1887); **7**, 5, 230 (1888).

[2]) Sommer, J. pr. [2] **67**, 534 (1903).

[3]) Beim 4-Methylnitramino-2,3,5-trinitrotoluol wird durch siedendes Phenol die Nitrogruppe von dem Stickstoff abgespalten; die „bewegliche" o-Nitrogruppe im Kern dagegen behält ihren Platz (Pinnow, R. **30**, 838 [1897]; Sommer, J. pr. [2] **67**, 534 [1903]).

[4]) Vgl. z. B.: Zincke, A. **339**, 208, 221 (1905).

[5]) B. **30**, 838 (1897); J. pr. [2] **62**, 507 (1900).

[6]) B. **37**, 4434 (1904); D.R.P. 148109 (1903); Frdl. **7**, 181.

[7]) Scholl, B. **37**, 4429 (1904). v. Romburgh hat eine „scheinbare" Denitrierung durch Methylamin beschrieben (R. **8**, 280 [1889]).

[8]) Scholl, B. **37**, 4429 (1904).

duktes sei das Tetrabrom-1,5-dinitramino-anthrachinon erwähnt, welches schon durch siedende alkoholische Salzsäure in kurzer Zeit denitriert wird.

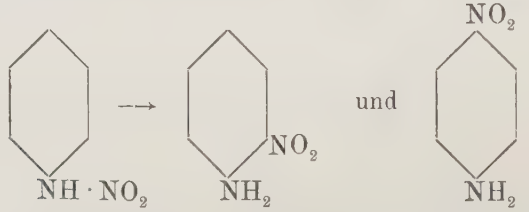
Auch bei der Einwirkung von Reduktionsmitteln kommt es oft vor, daß die Nitrogruppe abgespalten wird, indem ein Amin entsteht [1]). Ferner werden einige primäre Nitramide, wie der Nitroharnstoff, durch konzentrierte Schwefelsäure in die entsprechenden Amide übergeführt [2]).

Die Denitrierung durch Phenol hat vorläufig nur für die Monoaryl- und Arylalphylnitramine Wert. Zwar scheint sich aus dem Aethylen-bis-methylnitramin beim Erhitzen mit Phenol und Schwefelsäure ein wenig des entsprechenden Amins zu bilden, aber die Hauptmenge der Substanz wird je nach den Reaktionsbedingungen entweder gar nicht angegriffen oder auf irgendeine andere Weise zerstört [3]).

§ 15. Umlagerung der aromatischen Nitramine in Nitroaniline.

Bald nach der Entdeckung des Phenylnitramins beobachtete Bamberger [4]), daß die Nitrogruppe eine stark ausgesprochene Neigung zum Kern zu wandern zeigt [5]).

Diese Umlagerung, die schon einigermaßen bei einfacher Erhitzung oder Belichtung eintritt, wird besonders durch Säuren sehr befördert. Es bildet sich ein Gemisch der *ortho*- und *para*-Nitraniline:



Eine solche Isomerisierung läßt sich bei vielen primären und sekundären aromatischen Nitraminen verwirklichen. Zu diesem Zwecke kann man dieselben mit verdünnten anorganischen Säuren einige Zeit kochen oder man leitet Chlorwasserstoff durch ihre ätherische Lösung;

[1]) Vgl. S. 408.

[2]) S. 401.

[3]) Backer, R. **31**, 173 (1912).

[4]) B. **26**, 488, 490 (1893); **27**, 364 (1894).

[5]) Bekanntlich ist die Neigung, sich zum Kern zu begeben, eine häufig auftretende Eigenschaft der Substituenten, welche an den Stickstoff der aromatischen Amine gebunden sind. An den *Nitrosaminen* wurde solches von O. Fischer und Hepp beobachtet (B. **19**, 2991 [1886]; **20**, 1247 [1887]).

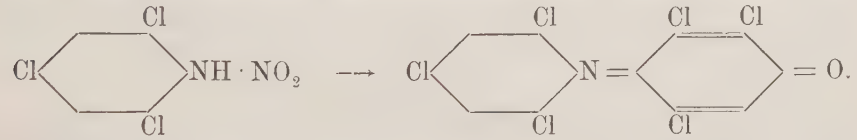
als wirksames Umlagerungsmittel wird ein kaltes Gemisch von Essigsäure und Schwefelsäure empfohlen [1]).

Die Anwesenheit negativer Substituenten, wie eines Halogens und besonders einer Nitrogruppe, in *ortho*- oder *para*-Stellung erschwert die Isomerisierung [2]); ein *meta*-Substituent übt gewöhnlich nur einen geringen Einfluß aus.

In weitaus den meisten Fällen bildet sich hauptsächlich die *ortho*-Verbindung und nur als Nebenprodukt das *p*-Nitroanilin; das *meta*-Derivat entsteht bloß in ganz untergeordneter Menge [3]).

Beim 2,6-Dibromphenylnitramin, wo die beiden *ortho*-Stellen besetzt sind, wechselt die Nitrogruppe ihren Platz mit dem *para*-Wasserstoffatom [4]). Bewirkt man jedoch die Umlagerung dieser Verbindung mit Hilfe von starker Salzsäure, so bildet sich merkwürdigerweise außerdem ein Isomeres, das 2,4-Dibrom-6-nitroanilin [5]); eins der beiden Bromatome ist also in die *para*-Stellung gewandert, um seinen Platz der Nitrogruppe zu überlassen.

Bei den Monoarylnitraminen, deren *ortho*- und *para*-Stellungen sämtlich besetzt sind, haben Orton und seine Mitarbeiter die Einwirkung starker Säuren eingehend studiert [6]). Steht in der *para*-Stellung ein Bromatom, so wird dasselbe durch die Nitrogruppe vertrieben [7]). Ist aber die *p*-Stellung durch Chlor besetzt, so bildet sich unter dem Einflusse der Essig-Schwefelsäure ein *Iminochinon*, z. B.:



[1]) Bamberger, B. **30**, 1253 (1897); Orton, Soc. **81**, 807 (1902); Butler, B. **39**, 3806 (1906).

[2]) Pinnow, B. **30**, 836 (1897); Hoff, A. **311**, 91, 98, 99, 109 (1900).

[3]) Das Gemisch der Nitraniline, welches aus dem Phenylnitramin mit 74%iger Schwefelsäure entsteht, enthält 95% *ortho*-, 1,5% *meta*- und 3,5% *para*-Nitranilin (Holleman, Hartogs und v. d. Linden, B. **44**, 724 [1911]). Hoff vermutet, daß sich aus dem *m*-Nitrophenylnitramin hauptsächlich die *p*-Verbindung bildet (A. **311**, 110 [1900]).

[4]) Orton und Smith, Soc. **87**, 397 (1905).

[5]) Orton und Pearson, Soc. **93**, 725 (1908).

[6]) Soc. **81**, 491, 807 (1902); **87**, 389 (1905); **93**, 725 (1908). Siehe ferner: Kipping, Orton, Ruhemann, Lapworth und Hewitt, Rep. Brit. Assoc. **75**, 103 (1905); **76**, 159 (1906).

[7]) Wahrscheinlich wird bei der von Zincke (A. **339**, 202 [1905]) studierten Nitrierung der Aminobenzolsulfonsäuren die Gruppe SO_3H auf dieselbe Weise durch eine wandernde Nitrogruppe des zuerst gebildeten Nitramins verjagt.

Eine ähnliche Transformierung erleidet das 2,4,6-Tribromphenylnitramin unter ganz speziellen Bedingungen.

Um einen Einblick in den Mechanismus der Isomerisierung aromatischer Nitramine zu erhalten, hat Orton[1]) die Umlagerung des farblosen 2,4-Dichlorphenylnitramins in das gelbe 2,4-Dichlor-6-Nitroanilin kolorimetrisch verfolgt. Er beobachtete, daß die Umlagerung in wäßriger Lösung eine gewisse Minimumkonzentration der umsetzenden Säure erfordert und daß die Geschwindigkeit der Reaktion dem Quadrate dieser Säurekonzentration proportional ist. Weiterhin wurde nachgewiesen, daß das genannte Nitramin mit trockenem Chlorwasserstoff eine Verbindung zu liefern vermag, welche beim Stehen in das Chlorhydrat des Nitroanilins übergeht. Will man die Umlagerung des Nitramins direkt mit gasförmigem Chlorwasserstoff bewirken, so soll dieselbe eine gewisse Minimumspannung besitzen (14 mm Quecksilberdruck bei 13°).

Aus diesen Tatsachen schließt Orton, daß zunächst eine Addierung des Umsetzungsmittels an die Iminogruppe des Nitramins stattfindet und daß nachher dieses Additionsprodukt sich umlagert.

Oben wurde schon bemerkt, daß sich gewöhnlich in überwiegender Menge das *ortho*-Nitranilin bildet. Holleman[2]) meint in Zusammenhang mit Beobachtungen über die Nitrierung des Acetanilids, daß durch direkte Umlagerung ausschließlich das *ortho*-Derivat entstehe. Die Bildung kleiner Mengen *m*- und *p*-Nitroanilin sei der Nitrierung durch regenerierte Salpetersäure zuzuschreiben.

§ 16. Erkennungsmethoden.

1. Liebermannsche Nitrosoreaktion.

Alle bisher besprochenen Eigenschaften der Nitramine können gewissermaßen zu ihrer Erkennung Dienste leisten. Es gibt jedoch einige Reaktionen, welche, in bezug auf ihre Empfindlichkeit oder auf ihre rasche Ausführung, sich zu einer vorläufigen Untersuchung besser eignen. Hierzu gehört unter anderem die Liebermannsche *Nitrosoreaktion* mit Phenol und Schwefelsäure.

Diese Reaktion, welche für alle Nitrosamine und viele andere Nitrosoverbindungen gilt, hat man auch bei zahlreichen Nitraminen be-

[1]) Vgl. Kipping c. s., Rep. Brit. Assoc. **77**, 101 (1907); **78**, 115 (1908); **79**, 147 (1909).

[2]) Holleman, Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern, Leipzig 1910, 142; B. **44**, 727 (1911).

obachtet[1]). Doch erhielt man bisweilen, nachdem man die saure Reaktionsflüssigkeit mit Alkali übersättigt hatte, keine dunkelblaue, sondern eine grüne Lösung. In einigen Fällen hat man die Reaktion nicht beobachten können, oder sie war, dem Auftreten anderer Farben zufolge, undeutlich[2]).

Die Widersprüche, welche man bei den Angaben über das Auftreten dieser Reaktion findet, sind wohl dem Umstande zuzuschreiben, daß man dieselbe auf sehr verschiedene Weisen bezüglich des Erhitzens und der Mengenverhältnisse ausführt[3]).

Zur Erhaltung vergleichbarer Beobachtungen wurden einige Nitraminoverbindungen unter gleichen Umständen der Reaktion unterzogen[4]).

Methylnitramin, Aethylendinitramin, Dimethylnitramin, Aethylen-bis-methylnitramin, Nitropiperidin, Dinitropiperazin gaben eine blaue Lösung. Eine grüne[5]) Lösung entstand bei den nachfolgenden Nitramiden: *Nitramino-ameisensäuremethyl* und *-äthyl*, *Nitroharnstoff, Oxalyl-bis-methylnitramid, Methylnitramino-ameisensäuremethyl, Aethylen-bis-nitramino-ameisensäuremethyl, m-Nitrobenzolsulfon-methylnitramid.*

Bei den *aliphatischen Nitraminen* war die Lösung also blau gefärbt; bei den Nitramiden wurde unter den gewählten Umständen die Farbe grün.

Das Verhalten der *Arylalphylnitramine* bei der Liebermannschen Reaktion ist in der letzten Zeit eingehend von Reverdin[6])

[1]) Gattermann, B. **18**, 1487 (1885); Bamberger und Landsteiner, B. **26**, 490 (1893); v. Romburgh, B. **29**, 1015 (1896); Pinnow, B. **30**, 833 (1897); Scholl und Holdermann, A. **345**, 378 (1906); Reverdin, Bl. [4] **7**, 134 (1910); **9**, 46 (1911).

[2]) v. Romburgh, R. **2**, 112 (1883); Franchimont und v. Erp, R. **14**, 240 (1895); Pinnow, B. **30**, 834 (1897); Scholl, B. **37**, 4430 (1904).

[3]) Vgl. auch die Angaben über diese Reaktion beim Camphernitrimin (B. **28**, 1078; **29**, 2810; R.A.L. **14**, I, 675; A. **345**, 367).

[4]) Die Liebermannsche Reaktion wurde folgendermaßen ausgeführt: Man erwärmt ein wenig der Substanz (z. B. 25 mg) mit der zehnfachen Menge reinen Phenols und zwei Tropfen konzentrierter Schwefelsäure einige Minuten in siedendem Wasser; nach der Abkühlung versetzt man mit Wasser und mit überschüssigem Alkali. Beim Oxalyl-bis-methylnitramid, das nur langsam angegriffen wird, wurde das saure Gemisch kurze Zeit mit freier Flamme erhitzt.

Manchmal genügt eine sehr geringe Menge des Nitramins; z. B. mit 1 mg Mono- oder Dimethylnitramin gelingt die Reaktion sehr deutlich.

[5]) Bisweilen war die Farbe der konzentrierten alkalischen Lösung bei durchfallendem Licht rot.

[6]) Reverdin, Bl. [4] **7**, 130 (1910); **9**, 43 (1911); J. pr. [2] **81**, 177 (1910); **83**, 163 (1911).

Die Ausführung der Liebermannschen Reaktion gestaltete sich bei diesen Versuchen folgendermaßen: Man löst zuerst das Phenol in Schwefelsäure auf,

studiert worden. Alle Nitramine, welche er prüfte, ließen sich durch kalte Schwefelsäure in die Nitrosamine überführen und gaben folglich mit Phenol und Schwefelsäure die Nitrosoreaktion. Sogar das *Pikrylmethylnitramin*, welches gegenüber Phenol und Schwefelsäure ziemlich beständig ist[1]), zeigt die Reaktion, nachdem es einige Zeit mit Schwefelsäure gestanden hat[2]).

Man darf folglich behaupten, daß alle Nitraminoverbindungen imstande sind — sei es leicht oder etwas schwieriger — die Liebermannsche Reaktion mit blauer oder grüner Farbe zu geben.

Zur Aufklärung der Reaktion ist zu überlegen, wie das Phenol und die Schwefelsäure für sich mit den Nitraminen reagieren.

Aus den Dialphylnitraminen entsteht durch Schwefelsäure salpetrige Säure, und aus den Arylalphylnitraminen bilden sich nach Reverdin Nitrosamine. Hier ist die Reaktion also leicht verständlich, falls man sie in Gegenwart von viel Schwefelsäure ausführt.

Verwendet man jedoch im wesentlichen Phenol und nur wenig Schwefelsäure, so wird man vielmehr an eine Wirkung des Phenols — das ist die vorher beschriebene Denitrierung — denken müssen. Freilich ist es wahrscheinlicher, daß das Nitramin hierbei eine nitrierende als eine nitrosierende Wirkung ausübt, aber es scheint sehr wohl möglich, daß auch in diesem Falle die Färbung auftritt; gibt doch Kaliumnitrat gleichfalls eine Farbreaktion, obwohl viel schwieriger und mit anderer Farbe als Kaliumnitrit.

Bei den *primären Nitramiden*, wie Nitroharnstoff, welche nach Thiele in Berührung mit Schwefelsäure Salpetersäure abspalten, wird man die Reaktion wohl in einer solchen Weise erklären müssen.

Man gelangt also zu der Schlußfolgerung, daß die Liebermannsche Reaktion der Nitramine nicht immer den gleichen Verhältnissen zuzuschreiben ist. Die Art der Ausführung sowie die Natur des Nitramins haben einen entscheidenden Einfluß auf die Reaktionserklärung.

Zu einer vorläufigen Erkennung ist die besprochene Reaktion

---

indem man abkühlt, um die Bildung der Phenolsulfosäure zu vermeiden. Diese Lösung, in der noch Phenolkriställchen herumschwimmen, versetzt man mit der schwefelsauren Lösung des Nitramins. Sofort erscheint eine bräunliche Färbung, die nach kurzer Zeit in ein schönes Blau übergeht (Privatmitteilung von Dr. Reverdin).

[1]) v. Romburgh, R. **2**, 112 (1883); Pinnow, B. **30**, 834 [1897).

[2]) Reverdin, Arch. Genève [4] **30**, 612 (1910).

sehr bequem. Doch darf man das Auftreten oder das Ausbleiben der Färbung nie als einen Beweis dafür betrachten, daß man ein Nitramin in den Händen hat oder nicht.

2. Nitraminreaktion von Thiele und Lachman[1]).

Zur Ausführung dieser für die Gruppe $N \cdot NO_2$ charakteristischen Reaktion zersetzt man den fraglichen Stoff mit konzentrierter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur oder durch gelinde Erwärmung. Nach Thiele und Lachman soll sich dabei Salpetersäure bilden, welche man mit Ferrosulfat nachweisen kann[2]).

Gleichwie die vorhergehende kann auch die jetzt genannte Reaktion wertvolle Dienste zur vorläufigen Untersuchung einer neuen Verbindung leisten. Das Gelingen darf jedoch ebensowenig wie bei der Liebermannschen Reaktion als ein Beweis dafür, daß ein Nitramin vorliegt, angesehen werden. So zeigen natürlich die Nitrosamine diese Reaktion gleichfalls. Ein bequemes und schnelles Mittel zur Unterscheidung der Nitramine von den Nitrosaminen ist nicht bekannt.

3. Nitraminreaktion mit α-Naphthylamin.

Eine dritte, sehr empfindliche Reaktion rührt von Bamberger und von Franchimont her.

Man löst eine Spur des Nitramins in Essigsäure auf, versetzt mit einer essigsauren Lösung von α-Naphtylamin und fügt schließlich einige Zinkfeilspäne hinzu. Die Lösung nimmt sofort eine schöne rotviolette Farbe an; bisweilen fällt nach kurzer Zeit ein gefärbter Stoff aus.

Ersetzt man das Naphthylamin durch andere aromatische Amine, so erhält man verschiedene Färbungen.

Franchimont[3]) beobachtete die Reaktion bei sämtlichen von ihm geprüften *Mono-* und *Dialphylnitraminen*, sowie beim *Nitroharnstoff*. Bamberger[4]) konstatierte die Reaktion beim *Phenylnitramin*. Schließlich zeigte es sich, daß die Reaktion auch bei den nachfolgenden aliphatischen Nitramiden und aromatischen Nitraminen und

---

[1]) A. **288**, 269 (1895).

[2]) In vielen Fällen — z. B. bei den Dialphylnitraminen und den Arylalphylnitraminen — wird es wohl im wesentlichen die *salpetrige* Säure sein, welche die Reaktion hervorruft.

[3]) Versl. Amst. **6**, 86; R. **16**, 227 (1897).

[4]) B. **30**, 1250, Fußnote (1897).

Nitramiden gelingt[1]): *Nitramino-ameisensäuremethyl* und *-äthyl, Methylnitramino-ameisensäuremethyl, Oxalyl-bis-methylnitramid, Phenylmethylnitramin, Pikrylmethylnitramin, m-Nitrobenzolsulfon-methylnitramid, a-Phenyl-b,b-methylnitroharnstoff.*

In keinem der untersuchten Fälle hat die Reaktion versagt. Man darf also schließen, daß sie eine allgemeine Reaktion für Nitraminoverbindungen darstellt.

Bezüglich der Beweiskraft gelten ähnliche Beschränkungen wie bei den vorhergehenden Reaktionen. Oft benutzt man die Reaktion zur Unterscheidung der sekundären Nitramine von ihren Isomeren; bei den letzteren erhält man nämlich schon eine Färbung mit essigsaurem Naphthylamin ohne Zusatz von Zink.

4. Reaktion der Dialphylnitramine mit Schwefelsäure[2]).

Läßt man die Lösung eines Dialphylnitramins in konzentrierter Schwefelsäure einige Zeit stehen und verdünnt dieselbe nachher mit Wasser, so entwickeln sich nitrose Dämpfe. Man treibt diese Stickstoff-Sauerstoffverbindungen durch Erhitzung aus, versetzt die Lösung mit überschüssigem Alkali und prüft sie alsdann mit Fehlingscher Lösung. Auch wenn man nur einige Zehntelgramme des Dialphylnitramins benutzt hat, so beobachtet man doch ein deutliches Reduktionsvermögen. Die Erklärung dieser Reaktion ist früher schon besprochen worden[3]).

5. Spezielle Reaktionen.

Nach der Besprechung der allgemeinen Nitraminreaktionen mögen jetzt noch einige Reaktionen Erwähnung finden, welche in speziellen Fällen angewendet worden sind und fast sämtlich auf Färbungen beruhen.

Die alkalischen Lösungen des *Nitroguanidins*, des *Nitroharnstoffs* und des *Nitrobiurets* werden nach Zusatz von Zinkstaub und Ferrosulfatlösung intensiv purpurrot gefärbt[4]). Wahrscheinlich wird diese Reaktion durch die bei der Reduktion gebildeten Nitrosamine hervorgerufen.

---

[1]) Beobachtungen des Verfassers.

[2]) Franchimont und v. Erp, R. **15**, 173 (1896); Franchimont und Umbgrove, R. **17**, 275, 287 (1898).

[3]) S. 401.

[4]) Thiele, A. **288**, 303 (1895); **303**, 99 (1898).

Das *Phenylnitramin* bildet in ätherischer Lösung mit Zinkalkyl ein Additionsprodukt[1]).

Diejenigen *Monoarylnitramine*, welche sich leicht zu Nitranilinen isomerisieren, färben sich *gelb* beim Kochen mit anorganischen Säuren (*Arylnitraminreaktion*)[2]). Z. B. zeigen das Phenylnitramin, die Nitraminotoluole und das *m*-Nitrophenylnitramin diese Reaktion, allein bei den beständigeren Verbindungen, die keine große Umlagerungsneigung besitzen, wie bei *o*- und *p*-Nitrophenylnitramin tritt die Gelbfärbung nicht auf.

Die 2,4,6-*Trihalogenphenylnitramine* lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter, blauer oder violetter Farbe auf[3]). Auch geben viele nitrierte *Arylmethylnitramine* mit Schwefelsäure intensiv gefärbte Lösungen[4]).

Die 2,4,6-*Trinitrophenyl-alphylnitramine* färben sich mit verdünnten Alkalien purpurrot (violettrot)[5]). Sogar ihre wäßrige Lösung, die nur eine minimale Menge Nitramin enthält, zeigt diese empfindliche Reaktion sehr deutlich. Steht in der *para*-Stellung ein Karboxyl oder ein Karboxalkyl, so tritt die Färbung durch Alkalien gleichfalls auf[6]). Es wäre interessant, zu untersuchen, ob man es hier wohl mit einer allgemeinen Reaktion für die zwei *ortho*-Nitrogruppen enthaltende Arylalphylnitramine (und Nitrosamine) zu tun hat.

6. Elementaranalyse.

Bei den Nitraminen bietet die Elementaranalyse manchmal einige Schwierigkeiten, erstens durch ihre plötzliche Zersetzung und zweitens wegen der reichlichen Bildung von Stickstoffoxyden bei der Verbrennung. Man muß also einige Vorsichtsmaßnahmen treffen[7]).

Gewöhnlich wird das Nitramin mit Kupferoxyd oder mit reinem Sand vermischt und in Platinschiffchen verbrannt, indem man eine

---

[1]) Hantzsch, B. **32**, 1722 (1899).

[2]) Hoff, A. **311**, 98, 109 (1900).

[3]) Orton, Soc. **81**, 807 (1902); Orton und Smith, Soc. **87**, 390 (1905).

[4]) Liebl, Diss., Genf 1912, 41.

[5]) v. Romburgh, R. **8**, 216 (1889); Pinnow, B. **30**, 834 (1897); Franchimont, R. **29**, 298 (1910). Eine Erklärung dieser Farbreaktion ist von Franchimont besprochen worden (R. **29**, 313 [1910]).

[6]) Reverdin und de Luc, Bl. [4] **3**, 131 (1908); B. **41**, 502 (1908); **42**, 1729, 1730 (1909).

[7]) v. Romburgh, R. **2**, 109 (1883); Bamberger und Landsteiner, B. **26**, 486 (1893); Franchimont, R. **29**, 301, Fußnote, 310, Fußnote (1910).

lange Kupferspirale (z. B. 20 cm) zur Reduktion der Stickstoffoxyde vorlegt.

Auch kann man mit gutem Erfolge die Dennstedtsche Analysenmethode benutzen, indem man das mit trockenem Sande vermischte Nitramin in einem Sauerstoffstrom mit Platin als Kontaktsubstanz verbrennt und die Stickstoffoxyde mit Bleisuperoxyd zurückhält [1]).

V. Struktur der Nitramine.

§ 1. Struktur der sekundären Nitraminoverbindungen.

An erster Stelle mögen die *sekundären Nitramine* besprochen werden, nicht nur, weil ihnen das Erstgeburtsrecht zukommt, sondern auch, da sich hier die Verhältnisse am einfachsten gestalten.

Gegenwärtig benutzt man allgemein die ursprüngliche, schon bei der Entdeckung aufgestellte Formel [2]):

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!>\!N{-}NO_2$$ [3]).

Die Hauptargumente für die Richtigkeit dieser Formel sind die *Reduzierbarkeit* der sekundären Nitramine zu *Dialkylhydrazinen* $RR'N \cdot NO_2$ [4]) und die *Gleichwertigkeit der beiden Alkylgruppen.* Ist doch das Methyläthylnitramin, welches man beim Methylieren des Aethylnitramins erhält, vollkommen identisch mit dem bei der Aethylierung des Methylnitramins entstehenden Produkte [5]).

Gleichfalls hat sich für die *Alkylnitramide* die älteste Vorstellung immer bewährt:

$$\begin{matrix} Ac \\ R \end{matrix}\!>\!N{-}NO_2.$$

Zum Belege dieser Formel lassen sich ganz ähnliche Argumente wie bei den Nitraminen anführen. Erstens liefern die Alkylnitramide bei der *Reduktion Alkylhydrazide* [6]) $(Ac)(R)N \cdot NH_2$, und zweitens kann

---

[1]) R. **24**, 487 (1905).

[2]) v. Romburgh, R. **2**, 115 (1883); Franchimont, R. **2**, 123 (1883).

[3]) Es ist nur von untergeordnetem Interesse, daß man sich von der Nitrogruppe zwei verschiedene Vorstellungen, $N(:O)(:O)$ und $N(\cdot O \cdot O \cdot)$, bilden kann. Vgl. Franchimont, Versl. Amst. **5**, 365 (1897).

[4]) Franchimont, R. **3**, 427 (1884). Siehe auch S. 410.

[5]) Umbgrove und Franchimont, R. **16**, 395 (1897). Vgl. S. 375.

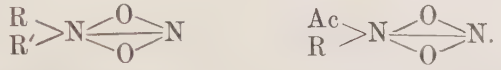
[6]) Backer, Diss., Leiden 1911, 191; R. **31**, 190 (1912).

man die Alkylnitramide auf verschiedene mit obiger Formel in Einklang stehende Weisen darstellen. Ein lehrreiches Beispiel bilden die Alkylnitrourethane $N(NO_2)(R)(CO_2R')$, welche man aus den drei disubstituierten Ammoniakderivaten:

$$NH(R)(CO_2R'),\quad NH(NO_2)(CO_2R')\quad \text{und}\quad NH(NO_2)(R)$$

durch Einführung der fehlenden Gruppen, resp. NO_2, R, und CO_2R', erhalten kann.

Brühl[1]) bildete sich auf Grund seiner spektrischen Messungen eine andere Vorstellung über die Struktur der Dialkylnitramine und Alkylnitramide:



Zu diesen Formeln könnte man bemerken, daß sie keine neue Ansicht enthalten, sondern nur eine weniger präzisierte Vorstellung der zuerstgenannten Formeln darstellen[2]). Bieten sie doch die Möglichkeit, daß die Elemente, welche den Sauerstoff ersetzen — z. B. bei der Reduktion — an ein beliebiges der beiden Stickstoffatome gelangen können. Mit Hilfe dieser Formeln wird man also dieselben Eigenschaften, aber in weniger unzweideutiger Weise, zu erklären vermögen. Dem Nachteil ihrer Verwickeltheit stehen daher, vom chemischen Standpunkte betrachtet, keine Vorteile gegenüber.

§ 2. Struktur der primären Nitraminoverbindungen und ihrer Metallderivate.

1. Formel der primären Nitraminoverbindungen.

Den *primären Nitraminen*, in freiem Zustande, schreibt man die nachfolgende Struktur zu:

$$R{-}NH{-}NO_2.$$

---

[1]) Ph. Ch. **25**, 577; **26**, 47 (1898).

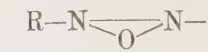
[2]) Gewöhnlich kann man bei einigermaßen komplizierten Stickstoffverbindungen an der Stelle einer gegebenen einfachen Formel eine verwickeltere, Ringschließungen aufweisende Formel verwenden, um so leichter, da der Stickstoff drei oder fünf Valenzen betätigen kann.

Häufig bieten solche Formeln — die gleichfalls sämtliche Eigenschaften, wenn auch einigermaßen gezwungen, erklären können — keine neue Idee, sondern finden nur ihres neuen und ingeniösen Aussehens zufolge Beachtung.

Ihrer wenig definierten Vorstellung halber sind sie wohl schwer widerlegbar, aber in dieser Hinsicht nähern sie sich gerade mehr den früher üblichen empirischen Formeln, denen jedenfalls eine noch größere Unwiderlegbarkeit gebührt.

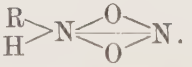
Diese Formel haben Franchimont[1]) für die aliphatischen und Bamberger[2]) für die aromatischen Verbindungen von Anfang an aufgestellt und seitdem immer festgehalten.

Hantzsch nahm zuerst eine Ringformel an[3]):



welche er jedoch später zugunsten der erstgenannten Formel verlassen hat[4]).

Brühl[5]) bildete sich von der Struktur der primären Nitramine eine ähnliche Anschauung, wie er sie bei den sekundären Verbindungen vertrat:



Bezüglich dieser Auffassung gelten dieselben Bemerkungen wie bei der schon besprochenen Brühlschen Formulierung der sekundären Nitramine[6]). Zwar ist die Formel imstande, die verschiedenen Reaktionen zu erklären, aber sie ist verwickelter als die übliche und bringt die Eigenschaften weniger genau zum Ausdruck.

Für die jetzt allgemein angenommene Formel $R \cdot NH \cdot NO_2$ sprechen mehrere Tatsachen.

Außer der wenig glatt verlaufenden Reduktion zu Hydrazinen[7]), $R \cdot NH \cdot NH_2$, beachte man den Zusammenhang mit den sekundären Nitraminoverbindungen. Man kann die primären Nitramine durch Alkylierung oder Acylierung in die sekundären Verbindungen $R \cdot N(NO_2) \cdot R'$ und $R \cdot N(NO_2) \cdot Ac$ überführen, und aus den letztgenannten Acylderivaten lassen sich dieselben durch Entfernung der Acylgruppe wieder zurückgewinnen.

Ferner bilden auch die sog. „Aminreaktionen“[8]) der primären Nitramine vorzügliche Argumente für die angenommene Formulierung, und in der aromatischen Reihe bietet außerdem die Umlagerung zu Nitranilinen eine wertvolle Stütze.

---

[1]) R. **7**, 244, 354 (1888); **15**, 217 (1896); **16**, 227 (1897); Versl. Amst. **5**, 365 (1897).

[2]) B. **26**, 493 (1893); **27**, 359, 584, 668 und besonders 2601 (1894); **42**, 3571 (1909).

[3]) B. **27**, 1729 (1894); **31**, 179 (1898); **32**, 1722 (1899).

[4]) B. **35**, 258, 266 (1902).

[5]) Ph. Ch. **25**, 577; **26**, 47 (1898).

[6]) Vgl. S. 427.

[7]) Bamberger, B. **27**, 365 (1894); Thiele und Meyer, B. **29**, 962 (1896).

[8]) Siehe S. 416.

Eine vollkommen analoge Struktur nimmt man nach Hinsberg[1]) für die *primären Nitramide* an:

$$Ac{-}NH{-}NO_2.$$

Als Beweismaterial könnte man unter anderem die Reduktion zu den Hydraziden[2]) $Ac \cdot NH \cdot NH_2$, die Bildung beim Nitrieren der Amide und die Alkylierung zu den Alkylnitramiden $(Ac)(R)N \cdot NO_2$ anführen.

2. Tautomerie der primären Nitraminoverbindungen.

Die meisten Forscher haben bei den primären Nitraminen — und gleichfalls bei den Nitramiden — die Möglichkeit einer tautomeren Umlagerung angenommen. Mit Hilfe der üblichen Nitraminformel läßt sich dieselbe folgendermaßen darstellen:

$$\text{(I) } R{-}NH{-}N\lessgtr^{O}_{O} \rightleftarrows \text{(II) } R{-}N{=}N\lessgtr^{O}_{OH}.$$

Zur Unterscheidung von dem *Alkylnitramin* (I) wird das Tautomere in der Folge als *Alkylisonitramin*[3]) (II) bezeichnet werden. Den Nitraminen in freiem Zustande erkennt man die erste Formel zu, und in ihren wäßrigen Lösungen wird sich wohl ein Gleichgewicht zwischen den beiden Tautomeren einstellen.

Franchimont ist der Ansicht, daß Säuren das Gleichgewicht zugunsten des Tautomeren (Formel II) verschieben, zumal wenn man durch Erwärmung die Einstellung des Gleichgewichts fördert.

Hantzsch[4]) nimmt dagegen an, daß die Tautomerisierung unter dem Einflusse von Alkalien vor sich geht.

Dieser Forscher betrachtet die primären Nitramine und Nitramide als *Pseudosäuren*, d. h. Verbindungen, welche an und für sich keine Säuren sind, aber sich durch eine tautomere Umlagerung in Säuren verwandeln können. Nach dieser Auffassung haben folglich die freien

---

[1]) B. **25**, 1092 (1892).

[2]) S. 410.

[3]) Dieses Tautomere ist von Hantzsch als *Acinitramin*, von Bamberger als *Iminonitronsäure* gedeutet worden. Die Isomeren, welche Traube, als ihre Struktur noch nicht aufgeklärt war, *Isonitramine* nannte, sind als *Nitroso-hydroxylamine* zu bezeichnen.

Statt der gegebenen Formel kann man für das Tautomere auch eine Ringformel annehmen: $R{-}N\!\!<\!\!\begin{matrix}N{-}OH\\ O\end{matrix}$. Vgl. S. 451.

[4]) B. **35**, 258 (1902).

Nitramine in unionisiertem Zustande die Formel $R-NH-NO_2$ (Pseudosäure), während die Salze von der tautomeren sauren Form R—N=NOOH (*aci*-Nitramin oder Alkylisonitramin) abgeleitet sind.

Als Argumente für diese Ansicht nennt Hantzsch die abnorm starke Steigung der Dissoziationskonstanten der Nitramine bei wachsender Temperatur [1]) und die, im Vergleich zu anderen Säuren, geringe Abnahme des Leitungsvermögens durch Zugabe von Alkohol [2]).

Als Hauptargument diente ursprünglich das Verhalten der Nitramine gegen Ammoniak; später wurde diese *Ammoniakreaktion* als Kennzeichen der nur in *einer* Form vorkommenden Pseudosäuren (wie die Nitramine) zurückgenommen [3]).

Orton beobachtete beim 2,4-Dibrom-6-nitrophenylnitramin eine Erscheinung, die mit der Hantzschschen Theorie im Einklang steht.

Setzt man dieses Nitramin durch vorsichtiges Ansäuern aus seinem Natriumderivat in Freiheit, so fällt es zuerst als farblose Substanz aus, die nach kurzer Zeit sich in das stabile gefärbte Nitramin verwandelt [4]).

Es ist auch versucht worden, mit Hilfe des *Diazomethans* eine Entscheidung zwischen den beiden tautomeren Formeln der Nitramine zu treffen [5]).

Das Diazomethan scheint nämlich leichter Sauerstoffester als Stickstoffester erzeugen zu können. Es stellte sich nun heraus, daß *Methyl-*

[1]) Hantzsch, B. **35**, 268 (1902). Nach Euler (B. **39**, 1611) begegnet man einem großen Temperaturkoeffizienten der Dissoziationskonstante im allgemeinen bei sehr schwachen Elektrolyten. Vgl. S. 388.

[2]) Dieses wurde von Hantzsch und Voegelen (B. **35**, 1004) bei *Methylnitramin* und *Nitrourethan* konstatiert. Euler (B. **39**, 1611) beobachtete beim *Phenylnitramin* das Entgegengesetzte.

[3]) Hantzsch und Dollfus (B. **35**, 259) berichteten, daß *Methylnitramin*, *p-Nitrobenzylnitramin*, *Phenylnitramin*, *Nitrourethan* und *Nitroharnstoff* in ätherischer Lösung sofort, aber in Benzollösung nicht oder wenigstens nur sehr langsam von trockenem Ammoniakgas gefällt wurden. Euler (B. **39**, 1612) bemerkte hierzu, daß eine benzolische Lösung von *Phenylnitramin* ebenso schnell wie eine von Benzoesäure durch Ammoniak präzipitiert wird. Später konstatierte Hantzsch (B. **40**, 3804), daß das Ausbleiben einer Fällung nur auf einer gewöhnlichen Uebersättigung beruht, und daß bisweilen der Niederschlag zwar sofort, jedoch in schwer wahrnehmbarer Form, gebildet wird.

[4]) Orton, Soc. **81**, 965, Fußnote (1902). Die erwähnte Beobachtung ist die einzige dieser Art. Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß man bis jetzt bei keinem Nitramin zwei Formen — wie sie z. B. beim Phenylnitromethan und beim Kamphernitrimin auftreten — isoliert hat.

[5]) Degner und v. Pechmann, B. **30**, 646 (1897); Heinke, B. **31**, 1395 (1898).

nitramin, *Nitroharnstoff* und *Nitrourethan* am Stickstoff methyliert werden, was also zugunsten der normalen Formel [Ac]R—NH $-NO_2$ dieser Nitramine spricht. Beim *Phenylnitramin*, das hauptsächlich in den Sauerstoffester übergeht, bleibt jedoch die Frage der Struktur unbeantwortet.

3. Metallderivate der primären Nitraminoverbindungen.

Für die Metallderivate der primären Nitramine und Nitramide — sowie für ihre Verbindungen mit Ammoniak und Aminen — werden zwei Formeln benutzt:

$$\text{I. } [Ac]R{-}N\begin{cases}Me\\NO_2\end{cases} \qquad \text{II. } [Ac]R{-}N{=}N\begin{cases}=O\\OMe\end{cases}.$$

Jede der beiden Vorstellungen eignet sich zur Erklärung verschiedener Reaktionen und Eigenschaften[1]), aber für keine der zwei Formeln bestehen schlagende Beweise.

Die *erste*, ursprüngliche Franchimontsche Formel $R \cdot NK \cdot NO_2$ hat den Vorzug der Einfachheit. Sie genügt zur Erklärung mehrerer Reaktionen, und die Zersetzung durch verdünnte Schwefelsäure[2]) scheint einigermaßen für sie zu sprechen. Ferner begegnet man noch einem indirekten Argument bei den Eigenschaften der Alkylisonitramin-alkylester $R \cdot N : NOOR$. Die Tatsache, daß diese Verbindungen bei der alkalischen Zersetzung im allgemeinen nicht die Metallderivate der primären Nitramine, sondern nur weitere Zersetzungsprodukte liefern, spricht gegen die zweite Formel[3]).

Die *zweite*, neuere Hantzschsche Formel $R \cdot N : NOOK$ paßt in die — freilich in diesem Falle nicht bewiesene, jedoch immerhin recht verführerische — Theorie der Pseudosäuren.

Die Reaktion der Metallderivate mit Chlor[4]) und ihre Bildung durch Oxydation der Isodiazotate[5]) erklärt sich am besten mittels dieser Formel.

Das Verhalten gegen *Halogenalkyle*[6]) kann keine Entscheidung über die Struktur der Salze bringen, denn es bildet sich neben dem sekundären Nitramin auch stets sein Isomeres, der Sauerstoffester, und bisweilen sogar ein drittes Isomeres.

---

[1]) Im vorhergehenden ist immer diejenige Formel gewählt worden, welche sich zur Erklärung der besprochenen Reaktion am besten zu eignen schien.

[2]) S. 400.

[3]) S. 436, Fußnote 2.

[4]) S. 403.

[5]) S. 368.

[6]) S. 374.

Die Umsetzungen mit *Pikrylchlorid*[1]) und mit dem *Chlorameisensäureester*[2]) werden am einfachsten mit Hilfe der ersten Formel erklärt. Doch spricht die Zersetzung, welche das *Acetylchlorid* und das *Benzoylchlorid*[3]) hervorrufen, mehr für die zweite Formel[4]).

Die *physiologischen* Eigenschaften des Methylnitraminnatriums werden durch die erste Formel am besten erläutert; zeigt ja dasselbe mehr Verwandtschaft mit den Nitroverbindungen als mit den Nitriten[5]).

Ley und Kissel[6]) haben das Leitvermögen des Methylnitraminquecksilbers in wäßriger Lösung bestimmt. Aus ihren Beobachtungen schließen sie, daß das Metall an den Sauerstoff gebunden ist, denn ihrer Meinung nach kann sich bei einem so gut ionisierten Salz das Quecksilber nicht am Stickstoff befinden.

Es ist also schwer, zwischen den beiden Formeln zu entscheiden.

Ueberlegt man, daß sich die verschiedenen Metallderivate eines und desselben primären Nitramins häufig recht ungleich gegen Wasser, Halogenalkyle und Säurechloride verhalten, so erscheint es sehr gut möglich, daß nicht alle Metallderivate dieselbe Struktur besitzen[7]).

---

[1]) S. 375.

[2]) S. 383.

[3]) S. 414.

[4]) Es sei bemerkt, daß die zweite Formel ihrer Doppelbindung halber den Reaktionserklärungen eine größere Plastizität darbietet. Z. B. die Bildung der N-Derivate bei der Einwirkung von Halogenalkylen und Säurechloriden ließe sich durch eine vorhergehende Addierung erklären:

$$R \cdot N = NOOK + R'J \rightarrow R \cdot \underset{R'}{N}—\underset{J}{N}OOK \rightarrow RR'N—NO_2 + KJ.$$

Uebrigens könnte man ähnliche Spekulationen auch auf die erste Formel übertragen, um die Bildung der Sauerstoffderivate zu erläutern:

$$R \cdot \underset{K}{N}—N\lessgtr^{O}_{O} + R'J \rightarrow R \cdot \underset{K}{N}—\underset{J}{N}\lessgtr^{O}_{OR'} \rightarrow R \cdot N = N\lessgtr^{O}_{OR'} + KJ.$$

Vgl. auch Orton, Soc. **81**, 965, Fußnote (1902).

[5]) S. 389.

[6]) B. **32**, 1364 (1899).

[7]) Umbgrove und Franchimont, R. **16**, 394 (1897). Zincke und Kuchenbecher beobachteten, daß das Natriumsalz des *p*-Nitrophenylnitramins in zwei Modifikationen auftritt (A. **300**, 14, 36 [1904]).

VI. Isomere der Nitramine.

§ 1. Alkylderivate der primären Nitramine (Isomere der sekundären Nitramine, RN_2O_2R').

1. Alkylisonitramin-alkylester (Sauerstoff- oder β-Ester der primären Nitramine).

Bildung. Im Vorhergehenden wurde schon öfters darauf hingewiesen[1], daß die primären Nitramine beim Alkylieren neben den gewöhnlichen sekundären Nitraminen auch *Isomere* geben können.

Van Erp[2]) entdeckte diese Isomeren gelegentlich der Alkylierung der Butyl- und Isobutylnitramine, und unabhängig von ihm machte Bamberger[3]) beim Phenylnitramin dieselbe Beobachtung.

Mutmaßlich leiten sich diese Isomeren von der tautomeren Form[4]) der primären Nitramine ab: es würde ihnen also die folgende Formel zukommen[4]):

$$R{-}N{=}N\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown\!\!\diagdown OR'\end{matrix}.$$

Man hat dieselben als *Sauerstoff-* oder *β-Ester* der primären Nitramine bezeichnet, zur Unterscheidung von den Dialkylnitraminen, welche den Namen *Stickstoff-* oder *α-Ester* erhielten; auch hat man sie gelegentlich *Iminonitronsäureester* genannt.

In dieser Uebersicht werden die Isomeren als *Alkylisonitraminalkylester* (oder *iso*-Ester der primären Nitramine) bezeichnet werden, da sie die Alkylderivate der *Alkylisonitramine*[5]) $R \cdot N : NOOH$ darstellen.

In zahlreichen Fällen hat man beobachtet, daß bei der Alkylierung der primären Nitramine immer das sekundäre Nitramin und das Isomere nebeneinander entstehen[6]). Geht man vom *Kalium*salz

---

[1]) Siehe S. 374 und 431.

[2]) v. Erp, Diss., Leiden 1894, 58; Franchimont, R. **13**, 322 (1894).

[3]) B. **27**, 261 (1894).

[4]) Als zweite Formel, die gleichfalls mit allen Eigenschaften stimmt, kommt die folgende in Betracht:

$$R{-}N\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{matrix}\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!N{-}OR'.$$

Es gilt hierfür auch das über Ringformeln Gesagte, S. 427.

[5]) S. 429.

[6]) Umbgrove und Franchimont, R. **15**, 207, 211 (1896); **16**, 397, 401 (1897); **17**, 277, 281, 283 (1898); Bamberger, B. **30**, 1252 (1897).

aus, so erhält man als Hauptprodukt das Dialkylnitramin, während aus dem *Silber*salz gewöhnlich eine größere Menge des *iso*-Esters entsteht. Wahrscheinlich bildet sich in beiden Fällen außerdem noch eine geringe Menge eines dritten, höchst unbeständigen Isomeren [1]).

Für das verschiedene Verhalten des Kalium- und des Silbersalzes bei der Einwirkung des Jodmethyls hat man einige durchaus verschiedene Erklärungen gegeben; bei dieser schwebenden Frage genüge die Erwähnung der Literatur [2]).

Die *iso*-Ester sind, im allgemeinen betrachtet, weniger beständig als die gewöhnlichen Dialkylnitramine.

Physikalische Eigenschaften. Die aliphatischen Verbindungen sind Flüssigkeiten, die sich im Vakuum oder bisweilen sogar bei gewöhnlichem Druck destillieren lassen.

Nitramine und Isomere	Siedepunkt	Spezifisches Gewicht bei 15° C.
$(CH_3)_2NNO_2$	Kp_{760} 187°	—
$(CH_3)NNO_2(CH_3)$	Kp_{760} 112°	—
$(CH_3)(C_2H_5)NNO_2$	Kp_{20} 87,5°	1,1012
$(CH_3)NNO_2(C_2H_5)$	Kp_{20} 39°	1,044
$(C_2H_5)NNO_2(CH_3)$	Kp_{20} 37°	1,0415
$(CH_3)(C_3H_7)NNO_2$	Kp_{20} ± 100,5°	1,063
$(CH_3)NNO_2(C_3H_7)$	Kp_{20} 53°	1,012
$(CH_3)(C_3H_5)NNO_2$	Kp_{20} 98°	1,1015
$(CH_3)NNO_2(C_3H_5)$	Kp_{20} 52,5°	1,047
$(C_2H_5)_2NNO_2$	Kp_{20} 98°	1,057
$(C_2H_5)NNO_2(C_2H_5)$	Kp_{20} 50°	1,000
$(C_2H_5)(C_3H_7)NNO_2$	Kp_{20} 106°	1,028
$(C_2H_5)NNO_2(C_3H_7)$	Kp_{20} 65°	0,9783
$(C_3H_7)NNO_2(C_2H_5)$	Kp_{20} 63°	0,9755
$(CH_3)(C_4H_9)NNO_2$	Kp_{20} 114°	1,031
$(C_4H_9)NNO_2(CH_3)$	Kp_{20} ± 80°	0,9865
$(CH_3)(i\text{-}C_4H_9)NNO_2$	Kp_{20} 107,5°	—
$(i\text{-}C_4H_9)NNO_2(CH_3)$	Kp_{20} 67,5°	—

[1]) Siehe S. 437.

[2]) Orton, Soc. **81**, 965, Fußnote (1902); Scholl, A. **338**, 9 (1905); Angeli, Diese Sammlung **13**, 46 (1908).

In vorstehender Tabelle sind die Siedepunkte und spezifischen Gewichte der bekannten aliphatischen *iso*-Ester mit denen der entsprechenden Dialphylnitramine zusammengestellt, um einen Vergleich zwischen den physikalischen Konstanten der beiden Körperklassen zu ermöglichen. Zur Erleichterung der Uebersicht sind die unter erniedrigtem Drucke wahrgenommenen Siedepunkte sämtlich auf einen und denselben Druck von 20 mm umgerechnet worden[1].

Man ersieht, daß die *Siedepunkte* der Isomeren niedriger als diejenigen der sekundären Nitramine sind: unter einem Drucke von 20 mm beträgt der Unterschied meistens 40—50°.

Das *spezifische Gewicht* ist bei den *iso*-Estern etwa 5% kleiner als bei den Dialkylnitraminen.

Von einigen „gemischten" Dialphylnitraminen — Methyläthyl- und Aethylpropylnitramin — sind die beiden möglichen *iso*-Ester bekannt; ihre physikalischen Konstanten zeigen nur geringe Unterschiede.

Die *iso*-Ester der *Arylnitramine* sind gewöhnlich nur als gelbe, eigentümlich riechende, unbeständige Oele erhalten worden. Die wenigen Repräsentanten, welche man im kristallisierten Zustande kennt, haben einen niedrigeren[2] Schmelzpunkt als die entsprechenden Nitramine.

Chemische Eigenschaften. In freiem Zustande und besonders in Gegenwart von Säuren sind die *iso*-Ester weniger beständig als die Dialkylnitramine. Mehreren Reagenzien gegenüber zeigen die beiden Körperklassen ein ganz verschiedenes Verhalten.

Alkalien. Erhitzt man einen *iso*-Ester mit einer 12%igen Kaliumhydroxydlösung längere Zeit auf 100°, so spaltet die an den

[1]) Für diese Umrechnung wurde nach der Ramsay-Youngschen Regel angenommen, daß für zwei verwandte Stoffe das Verhältnis der absoluten Siedepunkte (von −273° an gerechnet) bei jedem beliebigen gleichen Druck konstant ist.

Zum Vergleiche wurden die Siedepunkte des Wassers bei verschiedenen Drucken benutzt. Bei kleinen Korrektionen, für einige Millimeter, haben die Fehler, welche man macht, indem man das Wasser als einen verwandten Stoff betrachtet, gar keinen Einfluß. Die Zahlen, welche, sei es durch die Siedepunktsangabe oder durch die Korrektion, unsicher sind, sind mit dem Zeichen ± versehen worden.

[2]) Es sind zwei Fälle beschrieben worden, bei denen der *iso*-Ester höher als das Nitramin schmelzen würde (Seitz, B. **30**, 1256 [1897]; Hantzsch, B. **31**, 182 [1898]).

Die Richtigkeit dieser Ausnahmen wird jedoch von anderen angezweifelt (Bamberger, B. **30**, 1256, Fußnote [1897]; Brühl, Ph. Ch. **26**, 70 [1898]).

Sauerstoff gebundene Alkylgruppe sich in der Form eines *Alkohols* ab[1]). Falls diese Reaktion eine gewöhnliche Verseifung wäre, so würde man als zweites Produkt ein Monoalkylnitramin-kalium erwarten:

$$\begin{matrix} R\cdot N:NOO\text{-} & \text{-}R' \\ K\text{-} & \text{-}OH \end{matrix}$$

Obgleich die primären Nitramine in alkalischer Lösung sehr beständig sind, erhält man jedoch, an Stelle dieser Metallverbindung $R\cdot N:NOOK$, nur *Stickstoff* und einen *Aldehyd*[2]). Vernachlässigt man die darauffolgenden Verwandlungen des Aldehyds in der alkalischen Lösung, so läßt sich die Reaktion folgendermaßen formulieren:

$$R\cdot CH_2\cdot N:NOOR' \rightarrow R\cdot CHO + N_2 + HOR'.$$

Eine wirkliche *Verseifung* erleiden nur die Verbindungen, welche aus den 1,1-Aminoalkoholen mit den primären Nitraminen entstehen. Früher wurde schon bemerkt, daß diese Körper vielleicht keine sekundären Nitramine, sondern *iso*-Ester darstellen. In der Tat verhalten sich dieselben als *Ester*, denn sie werden von Alkalien schon in der Kälte unter Bildung der ursprünglichen Monoalkylnitramine und Aminoalkohole leicht verseift.

Der Phenylisonitramin-methylester wird gleichfalls von Alkalien verseift[3]). Hier verläuft die Reaktion jedoch gar nicht leicht, denn zur Gewinnung einer geringen Menge Phenylnitramin muß man die Verbindung mehrere Stunden mit methylalkoholischem Kali kochen.

Anorganische Säuren. Die *iso*-Ester werden von den Mineralsäuren unter Gasentwicklung zersetzt.

In der aliphatischen Reihe ist die Einwirkung der *Schwefelsäure* von Franchimont und Umbgrove[4]) eingehend studiert worden.

Konzentrierte Schwefelsäure erzeugt schon in der Kälte eine lebhafte explosionsartige Gasentwicklung.

40%ige Schwefelsäure, die mit den Dialphylnitraminen nicht reagiert, verursacht bei den *iso*-Estern bei gewöhnlicher Temperatur eine ruhige Gasentwicklung. Es entweicht dabei ein Molekül Stickstoffoxydul, indem sich zwei Alkohole bilden.

---

[1]) Umbgrove und Franchimont, R. **16**, 398, 400, 407, 408 (1897); **17**, 281, 282 (1898).

[2]) Die Unbeständigkeit der bei dieser Reaktion gebildeten hypothetischen Verbindung $R\cdot N:NOOK$ betrachtet Franchimont als ein Argument für die Ansicht, daß die gewöhnlichen, unter diesen Umständen höchst beständigen Metallderivate eine andere Struktur besitzen, z. B. $R\cdot NK\cdot NO_2$.

[3]) Bamberger, B. **30**, 1250 (1897).

[4]) R. **17**, 287 (1898).

Man kann sich denken, daß an erster Stelle der *iso*-Ester verseift wird und daß nachher das gebildete Alkylisonitramin in einen Alkohol und Stickstoffoxydul zerfällt[1]):

$$R \cdot N : NOOR' + HOH \rightarrow R \cdot N : NOOH + R'OH.$$
$$R \cdot N : NOOH \rightarrow ROH + N_2O.$$

Der letztgenannte Alkohol kann im Augenblicke seiner Entstehung — wie schon gelegentlich der Zersetzung der primären Nitramine besprochen wurde[2]) — sich zum Teil in einen ungesättigten Kohlenwasserstoff und Wasser spalten. Nur falls dieser Alkohol Methylalkohol ist, findet die letzte Zersetzung natürlich nicht statt.

Beim Phenylisonitramin-methylester gestaltet sich die Zersetzung weniger einfach: die beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure sich bildenden Gase sind Stickstoff und Stickstoffoxyd[3]).

Essigsaures Naphthylamin. Die wahren Nitraminoverbindungen färben sich sämtlich beim Hinzufügen von Essigsäure, Naphthylamin und Zink[4]) violett. Die *iso*-Ester dagegen geben diese Reaktion schon mit einer essigsauren Lösung von Naphthylamin ohne Zusatz eines Reduktionsmittels[5]). Folglich gibt diese Reaktion, ebenso wie die Zersetzung durch anorganische Säuren, ein bequemes Mittel, um die *iso*-Ester von den wahren Nitraminen zu unterscheiden.

In rohem ungereinigtem Zustande zeigen alle *iso*-Ester ohne Ausnahme dieselbe Farbreaktion. Aber nach wiederholter Destillation im Vakuum geben einige der untersuchten Ester die Reaktion nicht mehr, auch nicht durch Zinkzusatz[6]). In diesen Fällen müssen es also Verunreinigungen — vielleicht die gleich zu besprechenden Isomeren — sein, die jene Färbung hervorrufen.

2. Alkylderivate unbekannter Struktur.

Bei der Alkylierung der Silbersalze primärer Nitramine mittels der Jodalkyle erhält man, neben den gewöhnlichen Dialkylnitraminen und den obengenannten *iso*-Estern, auch noch eine dritte Art Isomere.

---

[1]) Die Tautomeren der Isonitramine — d. h. die *primären Nitramine* — erleiden dieselbe Zersetzung, obwohl viel langsamer. Vgl. S. 400.

[2]) S. 399.

[3]) Bamberger, B. **27**, 374 (1894).

[4]) S. 423.

[5]) Siehe z. B. Bamberger, B. **27**, 363 (1894); Franchimont und Umbgrove, R. **15**, 214 (1896).

[6]) Umbgrove und Franchimont, R. **17**, 285 (1898).

Dies wurde von Franchimont und van Erp[1]) beobachtet und später unter Mitwirkung von Umbgrove näher studiert[2]).

Diese neuen Isomeren befinden sich in den ungereinigten *iso*-Estern und destillieren im Vorlaufe über. Da sie aber bei der gewöhnlichen Vakuumdestillation teilweise unter Gasentwicklung zersetzt werden, ist es noch nicht gelungen, dieselben in reinem Zustande zu isolieren. Es scheint, daß diese Isomeren beim Erhitzen in Stickstoff, Wasser und aldehydartige Produkte zerfallen.

§ 2. Alkyl-nitroso-hydroxylamine. $R{-}N{<}^{NO}_{OH}$.

1. Historisches.

Die erste als Nitrosohydroxylamin erkannte Verbindung war ein Benzylderivat. Behrend und König[3]) erhielten dieses bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzylhydroxylamin:

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot OH \rightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot OH.$$

In den Jahren 1894 bis 1898 stellte Wilhelm Traube[4]) eine Anzahl Verbindungen dar, welche die Gruppe N_2O_2H enthielten und also isomer mit den primären Nitraminen waren. Er nannte dieselben *Isonitramine* und bewies bald darauf, daß es Nitrosohydroxylamine waren, die er gleichfalls durch Nitrosieren der entsprechenden Hydroxylamine erhalten konnte.

Die Untersuchungen Traubes haben es zugleich wahrscheinlich gemacht, daß die *Dinitroalkylsäuren* von Frankland[5]) zu derselben Gruppe gehören. Früher hatte man diese schon 1856 entdeckten Verbindungen als Nitramine aufgefaßt. Nachdem aber Franchimont und Klobbie die Monoalkylnitramine aufgefunden und studiert hatten, zeigte es sich, daß die Dinitroalkylsäuren ganz andere Verbindungen waren[6]).

Nach Bildung und Eigenschaften betrachtet man jetzt allgemein die Franklandschen Säuren als Nitrosohydroxylamine, obwohl der endgültige Beweis dieser Auffassung noch nicht geliefert worden ist.

Zahlreiche Forscher, Angeli, Bamberger, Behrend, Hantzsch, W. Traube u. v. a. haben sich mit dem Studium der Nitrosohydroxyl-

[1]) R. **15**, 215 (1896).
[2]) Umbgrove und Franchimont, R. **17**, 276 (1898).
[3]) A. **263**, 217 (1891).
[4]) B. **27**, 1507, 3291 (1894); **28**, 1785, 2297 (1895); A. **300**, 81 (1898).
[5]) A. **99**, 342 (1856).
[6]) Franchimont und v. Erp, R. **12**, 330 (1893); **14**, 240 (1895).

amine beschäftigt. Besonders der einfachste aromatische Vertreter, das Phenyl-nitrosohydroxylamin, ist öfters der Gegenstand der Forschungen gewesen.

2. Bildungsweisen.

Es ist eine bemerkenswerte Eigenheit der Nitrosohydroxylamine, daß sich dieselben auf mehreren, ganz verschiedenen Wegen erhalten lassen.

Zuerst läßt sich die Nitrosohydroxylaminfunktion mit Hilfe des Stickstoffoxyds einführen (Bildungsweisen *a* und *b*).

Ferner kann man die Nitrosogruppe in ein Hydroxylamin (*c*) bringen oder die Hydroxylaminogruppe in ein Nitroso-(Nitro-)derivat einführen (*d*, *e*).

Und schließlich gibt es noch mehrere Methoden, bei denen man durch Oxydation (*f*, *g*, *h*, *i*) oder Hydrolyse (*k*, *l*) von Stickstoffverbindungen die Nitrosohydroxylamine erhält.

a) Stickstoffoxyd mit organischen Zink- und Magnesiumverbindungen.

Frankland[1]) leitete Stickstoffoxyd unter hohem Druck in die ätherische Lösung eines Zinkalkyls. Es bildete sich eine durch Wasser zerlegbare Doppelverbindung des Zinkalkyls mit dem Zinksalz einer neuen Säure, die er *Dinitroalkylsäure* nannte. Auf diese Weise erhielt er aus Zinkmethyl und Zinkäthyl die Zinksalze der Verbindungen, welche gegenwärtig als Methyl- und Aethylnitrosohydroxylamin betrachtet werden.

Wahrscheinlich verläuft die Einwirkung des Stickstoffoxyds nach der folgenden Gleichung:

$$R_2Zn + 4NO = [R \cdot N(:O) : NO \cdot]_2Zn.$$

Hierbei ist aus später zu erörternden Gründen[2]) angenommen worden, daß die Salze nicht die Struktur der Nitrosohydroxylamine besitzen, sondern sich von ihren Tautomeren ableiten.

Eine Erklärung dieser bemerkenswerten Reaktion ließe sich mit Rücksicht auf die Anschauungen Michaels[3]) in folgender Weise geben. Das Stickstoffoxyd verdoppelt sich zu O : N · N : O und schiebt

[1]) Frankland, A. **99**, 342 (1856); Frankland und Graham, Soc. **37**, 570 (1880).

[2]) S. 545.

[3]) Michael, J. pr. [2] **60**, 296 (1899).

sich alsdann zwischen dem Zink und den beiden Alkylgruppen des Zinkalkyls ein (Addierungsreaktion):

$$R + \underset{\underset{O}{\cdot\cdot}}{N}\cdot N:O + Zn + O:N\cdot\underset{\underset{O}{\cdot\cdot}}{N} + R = R\cdot\underset{\underset{O}{\cdot\cdot}}{N}:N\cdot O\cdot Zn\cdot O\cdot N:\underset{\underset{O}{\cdot\cdot}}{N}\cdot R.$$

Eine sehr analoge Reaktion — die sehr für die Ansicht, daß die Dinitroalkylsäuren tatsächlich Nitrosohydroxylamine sind, spricht — haben Sand und Singer[1]) mit Magnesiumverbindungen durchgeführt. Bei der Behandlung des Methylmagnesiumjodids und des Phenylmagnesiumbromids mit Stickstoffoxyd erhielten diese Forscher die Salze des Phenyl- und des Methylnitrosohydroxylamins:

$$R\cdot MgHlg + 2NO = R\cdot N(:O):NOMgHlg.$$

Phenylkalium und Diphenylquecksilber eignen sich nicht zu einer ähnlichen Reaktion mit Stickstoffoxyd[2]).

b) Stickstoffoxyd mit reaktionsfähigen CH-Verbindungen.

$$:CH + 2NO = :C\cdot N(NO)\cdot OH$$[3]).

Wilhelm Traube[4]) hat beobachtet, daß diejenigen Wasserstoffverbindungen, die mit salpetriger Säure Isonitrosoderivate bilden, sämtlich das Vermögen haben, in Gegenwart von Alkalien mit Stickstoffoxyd unter Bildung von Nitrosohydroxylaminen zu reagieren.

Diese Reaktion konstatierte er bei Acetessigester, Malonester, Benzylcyanid, bei den aliphatischen Nitroverbindungen, Ketonen und bei vielen anderen Stoffen.

Falls zwei bewegliche Wasserstoffatome sich an demselben Kohlenstoffatom befinden, so kommt es häufig vor, daß beide durch die Nitrosohydroxylaminogruppe ersetzt werden:

$$:CH_2 + 4NO = :C[\cdot N(NO)\cdot OH]_2.$$

Diese doppelte Reaktion ist bei den Ketonen, beim Benzylcyanid und beim Phenylessigester beobachtet worden.

Zur Durchführung der Reaktion leitet Traube einen schnellen Strom trockenen Stickstoffoxyds durch die mit Natriumäthylat ver-

---

[1]) A. **329**, 191 (1903).

[2]) Bamberger, B. **30**, 510 (1897).

[3]) Man erkennt gleich die große Uebereinstimmung mit der vorhergehenden Bildungsweise, falls man diese in alkalischer Lösung verlaufende Reaktion folgendermaßen schreibt:

$$:CK + 2NO = :C\cdot N(:O):NOK.$$

[4]) A. **300**, 81 (1898).

setzte absolut-alkoholische Lösung der Substanz. Das ausfallende Nitrosohydroxylaminnatrium läßt sich an trockener Luft aufbewahren.

Gegen Wasser sind diese Metallverbindungen nicht immer beständig. Falls an das Kohlenstoffatom, das die neue Gruppe trägt, außerdem eine abspaltbare negative Gruppe (Acetyl, Karboxyl) gebunden ist, so wird letztere durch Behandlung mit Wasser entfernt; z. B. wird das aus Aceton entstehende Produkt von Wasser sofort in Essigsäure und Methylen-bis-nitrosohydroxylamin gespalten:

$$\begin{matrix} CH_3CO\text{-} \\ HO\text{-} \end{matrix}\Big|\begin{matrix} \text{-}CH[N(NO)\cdot OH]_2 \\ \text{-}H \end{matrix}.$$

MacDonald und Masson[1]) erhielten dieselbe Verbindung durch Einleiten von Stickstoffoxyd in eine alkoholische Natriumäthylatlösung. Hier muß man als Zwischenprodukt ein Bis-nitrosohydroxylamino-äthanol annehmen, aus dem unter Formaldehydabspaltung sich Methylen-bis-nitrosohydroxylamin bildet:

$$CH_2O\Big|H\cdot CH[N(NO)\cdot OH]_2.$$

c) Nitrosierung der Alkylhydroxylamine.

$$R\cdot NH\cdot OH + HNO_2 \rightarrow R\cdot N(NO)\cdot OH.$$

Diese Nitrosierung, welche einen der sichersten Strukturbeweise für die Nitrosohydroxylamine bildet, wurde zuerst beim Benzylhydroxylamin von Behrend und König[2]) verwirklicht.

Nach derselben Reaktion haben Wohl[3]) und Bamberger[4]), fast zu gleicher Zeit, das Phenylnitrosohydroxylamin $C_6H_5\cdot N(NO)\cdot OH$ entdeckt.

W. Traube[5]) hat einige Hydroxylamino-karbonsäuren nitrosiert, wobei er dieselben Verbindungen wie durch die Stickstoffoxydreaktion erhielt.

Auch in den Hydroxylamino-oximen ist die Hydroxylamingruppe nitrosierbar[6]).

---

[1]) Soc. **65**, 944 (1894).

[2]) A. **263**, 217 (1891).

[3]) B. **27**, 1435 (1894).

[4]) B. **27**, 1553 (1894).

[5]) B. **28**, 2300 (1895); A. **300**, 92 (1898). Siehe auch: Posner, B. **39**, 3517 (1906).

[6]) Siehe z. B.: Cusmano, G. **40**, II, 126, 533 (1910); **41**, I, 137 (1911). Man ersieht hieraus, daß die Hydroxylamingruppe leichter als die Oximgruppe von salpetriger Säure angegriffen wird.

Behandelt man die Alkylhydroxylamine in alkalischer Lösung mit Amylnitrit (Claisensche Nitrosierungsmethode), so entstehen an Stelle der freien Nitrosohydroxylamine die beständigeren Metall- oder Ammoniumderivate [1]).

Zur Ausführung der letztgenannten Reaktion ist es nicht einmal notwendig, daß man von den fertigen Hydroxylaminen ausgeht. Man kann dieselben in alkalischer Lösung durch Reduktion der Nitroverbindungen mit Zinkstaub oder durch Oxydation der Amine mit Persulfat darstellen und im Augenblicke ihrer Bildung der nitrosierenden Einwirkung des Amylnitrits unterziehen [2]).

d) Hydroxylamin und Natrium mit einem Nitrokohlenwasserstoff.

$$R\cdot\underset{\ddot{O}}{\overset{\ddot{}}{N}}:O + H_2NOH + Na \rightarrow R\cdot\underset{\ddot{O}}{\overset{\ddot{}}{N}}:NONa \rightarrow R\cdot\underset{OH}{\overset{\dot{}}{N}}\cdot NO$$

Angeli [3]) fand, daß Hydroxylamin in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natrium leicht auf Nitrobenzol einwirkt; es bildet sich das Phenylnitrosohydroxylaminnatrium. Dieselbe Reaktion gelingt beim *p*-Nitrotoluol [4]); aber mit den meisten Nitroverbindungen reagiert das Hydroxylamin ganz anders, nämlich amidierend. Bei der letzteren Reaktion, die zuerst am Nitronaphthalin [5]) und später an vielen anderen Beispielen [6]) konstatiert wurde, nimmt man gewöhnlich an, daß sich intermediär Nitrosohydroxylamine bilden [7]):

$$C_{10}H_7\cdot NO_2 + NH_2OH \rightarrow C_{10}H_7\cdot N(NO)\cdot OH \rightarrow C_{10}H_6(NH_2)(NO_2).$$

e) Nitrohydroxylaminsaures Natrium mit einem Nitrosokohlenwasserstoff.

Angeli [8]) erhielt aus Hydroxylamin und Aethylnitrat in Gegenwart von Natriumäthylat eine Verbindung $Na_2N_2O_3$, die sich als das Natriumsalz einer neuen Säure, der *Nitrohydroxylaminsäure*, erwies.

---

[1]) Bamberger, B. **42**, 3575, Fußnote 5 (1909); Baudisch, Ch. Z. **35**, 1141 (1911); Baudisch und Karzeff, B. **45**, 1164 (1912).

[2]) Baudisch, D.R.P. 227659 (1908); C. 1910, II, 1578.

[3]) B. **29**, 1884 (1896).

[4]) Angeli und Angelico, R.A.L. [5] **8**, II, 29 (1899).

[5]) Angeli, Gazz. **31**, I, 29 (1901).

[6]) Meisenheimer und Patzig, B. **39**, 2533 (1906). Vgl. Schultze, B. **29**, 2287 (1896).

[7]) Siehe Angeli, Diese Sammlung **13**, 7 (1908).

[8]) Diese Sammlung **13**, 8, **14**, 22, 37 (1908).

Bei der Einwirkung auf Aldehyde und Nitrosoverbindungen scheint dieses Salz sich in $NaNO_2$ und NaNO zu spalten, und die Reaktion besteht nur in einer Addition der Gruppe NONa.

Auf diese Weise entstehen aus den Nitrosokohlenwasserstoffen die Natriumsalze der Nitrosohydroxylamine:

$$R \cdot NO + NONa \rightarrow R \cdot \underset{\underset{O}{\cdot\cdot}}{N} : NONa \rightarrow R \cdot \underset{\underset{OH}{\cdot}}{N} \cdot NO .$$

f) Oxydation der normalen Diazotate[1]).

$$Ar \cdot N : NOK \rightarrow Ar \cdot \underset{\underset{O}{\cdot\cdot}}{N} : NOK \rightarrow Ar \cdot \underset{\underset{OH}{\cdot}}{N} \cdot NO .$$

Bei der Oxydation der normalen Diazotate bildet sich außer dem Nitramin auch in geringer Menge das Nitrosohydroxylamin, beide in der Form ihrer Metallderivate:

$$Ar \cdot N : NOK \rightarrow Ar \cdot N : \underset{\underset{O}{\cdot\cdot}}{N}OK \quad \text{und} \quad Ar \cdot \underset{\underset{O}{\cdot\cdot}}{N} : NOK .$$

In den meisten Fällen kann man nur das Nitramin fassen, denn die Nitrosohydroxylamine werden leicht weiter zu Nitrosokohlenwasserstoffen oxydiert.

Bewirkt man jedoch die Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkalischer Umgebung, so kann man die Nitrosohydroxylamine in der Lösung nachweisen und bisweilen sogar isolieren.

g) Wasserstoffperoxyd mit Alkylacylnitrosamiden[2]).

$$\begin{matrix} (R)(NO)N- & -COCH_3 \\ HO- & -OH \end{matrix} .$$

Nach dieser Reaktion, welche als „Perhydrolyse“ bezeichnet werden kann, bildet sich aus dem Nitrosoacetanilid in fast quantitativer Ausbeute das Phenyl-nitrosohydroxylamin; die *p*-Chlor- und Bromderivate liefern ebenfalls die entsprechenden Nitrosohydroxylamine.

h) Oxydation der Aryl-nitrosohydrazine[3]).

$$Ar \cdot N(NO) \cdot NH_2 \rightarrow Ar \cdot N(NO) \cdot OH.$$

Phenyl-nitrosohydrazin, in essigsaurer oder ammoniakalischer Lösung mit Kupferoxyd behandelt, gibt Phenyl-nitrosohydroxylamin.

[1]) Bamberger und Baudisch, B. **42**, 3568 (1909).
[2]) Bamberger und Baudisch, B. **42**, 3582 (1909).
[3]) Bamberger und Hauser, A. **375**, 330 (1910).

Man könnte diese Reaktion als eine einfache Hydrolyse ansehen; wahrscheinlich ist es jedoch eine Oxydation.

i) Oxydation der Azocyanide[1]).

$$Ar \cdot N_2 \cdot CN \rightarrow Ar \cdot N(NO) \cdot OH.$$

Das normale *p*-Chlorphenylazocyanid, bei Anwesenheit von Aether und Magnesiumcarbonat mit Wasserstoffperoxydlösung geschüttelt, geht in das Nitrosohydroxylamin über.

k) Hydrolyse der nitrosierten a,b-Dialkylhydrazine[2]).

$$\begin{matrix} R \cdot NH \\ R' \cdot NH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} R \cdot N \cdot NO \\ R' \cdot N \cdot NO \end{matrix} + \begin{matrix} OH \\ H \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} R \cdot N(NO) \cdot OH \\ R' \cdot NH \cdot NO \end{matrix}.$$

Durch Nitrosierung eines a,b-Dialkylhydrazins und nachfolgender Spaltung erhält man ein Nitrosohydroxylamin; das zu gleicher Zeit gebildete primäre Nitrosamin ist unbeständig und zerfällt unter Stickstoffentwicklung.

Nach dieser Reaktion erhielt Gomberg aus der Hydrazinoisobuttersäure die Nitrosohydroxylamino-isobuttersäure.

l) Spaltung der Bisnitrosylverbindungen.

$$(R \cdot NO)_2 \rightarrow R \cdot N(NO) \cdot OH.$$

Durch Spaltung des Bisnitrosylcarons mit kalter alkoholischer Salzsäure erhielt Baeyer[3]) die Caronbisnitrosylsäure $(C_{10}H_{15}O)N_2O_2H$, die er als ein Nitrosohydroxylamin ansieht.

Bamberger[4]) nimmt an, daß sich bei dieser Reaktion das hypothetische Nitroxyl Angelis, NOH, intermediär bildet; nach der unter *c* besprochenen Reaktion könnte sich dasselbe mit einem Molekül Mononitrosylcaron zum Caron-nitrosohydroxylamin vereinigen:

$$(C_{10}H_{15}O)NO + NOH = (C_{10}H_{15}O)N(NO) \cdot OH.$$

Auf dieselbe Weise hat Baeyer die Bisnitrosylsäuren (Nitrosohydroxylamine) des Menthons, des Tetrahydrocarvons und des Pulegons erhalten[5]).

---

[1]) Bamberger und Baudisch, B. **45**, 2054 (1912).
[2]) Gomberg, A. **300**, 59 (1898).
[3]) B. **28**, 643, 1596 (1895).
[4]) B. **44**, 3070 (1911).
[5]) B. **28**, 1587, 1588 (1895); **29**, 1082 (1896).

3. Eigenschaften.

Die Nitrosohydroxylamine sind Säuren, und zwar nach der Hantzschschen Bezeichnung *wahre Säuren*[1]).

Die Dissoziationskonstante des Phenylnitrosohydroxylamins ($K_{0°} = 0{,}0005$) ist kleiner als diejenige des Phenylnitramins ($K_{25°} = 0{,}0023$).

Im Gegensatz zu den Nitraminen wächst bei den Nitrosohydroxylaminen die Konstante nicht besonders stark bei Temperaturerhöhung, z. B. hat das *Benzyl-nitrosohydroxylamin* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot OH$ bei 0° und 25° die Konstanten:

$$K_{0°} = 0{,}000583 \quad \text{und} \quad K_{25°} = 0{,}000645.$$

Man nimmt an, daß die Nitrosohydroxylamine tautomer sind nach den Formeln[2]):

$$R{-}N\!<\!\begin{matrix}NO\\OH\end{matrix} \rightleftarrows R{-}N\!\leqslant\!\begin{matrix}NOH\\O\end{matrix}\ ^{3}).$$

Für die freien Verbindungen ist es schwer, eine Wahl zwischen diesen beiden Tautomeren zu treffen. Den Metallderivaten liegt aber wahrscheinlich die zweite Formel zugrunde:

$$R{-}N\!\leqslant\!\begin{matrix}NOK\\O\end{matrix}.$$

Dafür sprechen alle Bildungsweisen, bei denen direkt die Salze entstehen (*a*, *b*, *d*, *e*, *f*). Zum Beispiel ist die Bildung aus den Nitroso- (*e*, S. 442) und den Nitroverbindungen (*d*, S. 442) und aus den Diazotaten (*f*, S. 443) mit keiner anderen Formel in ungezwungener Weise zu erklären; und auch die Synthesen mit Stickstoffoxyd (*a*, S. 439, *b*, S. 440) erscheinen bei der Annahme der genannten Formel ziemlich einfach. Bei der Besprechung der Alkylderivate wird noch darauf hingewiesen werden, daß die Beständigkeit der Metallderivate auch auf die angenommene Struktur hindeutet[4]).

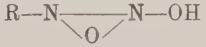
Hantzsch sieht die untersalpetrige Säure als Stammsubstanz der Nitrosohydroxylamine an, da es beim Nitrosohydroxylamino-

---

[1]) Hantzsch, B. **35**, 265 (1902).

[2]) Angeli, B. **29**, 1885 (1896); R.A.L. [5] **14**, II, 657 (1905); diese Sammlung **13**, 3 (1908); Bamberger, B. **29**, 2413 (1896); **42**, 1680, Fußnote, 3572 (1909).

[3]) Die von Traube aufgestellte Formel



kann als eine andere Schreibweise des zweiten Tautomeren aufgefaßt werden. Vgl. die Bemerkung S. 427.

[4]) Siehe S. 451.

ameisensäure-dimethylamid gelang, durch Spaltung in alkalischer Lösung diese Säure zu erhalten[1]):

$$(CH_3)_2N\text{-}\begin{matrix}|\\H\text{-}\end{matrix}\!\!-CO-\!\!\begin{matrix}|\\\text{-}OH\end{matrix}\quad\begin{matrix}|\\HO\text{-}\end{matrix}\!\!-N(:O):NOK$$
$$\begin{matrix}|\\H\text{-}\end{matrix}\qquad\qquad\qquad\qquad\begin{matrix}|\\\text{-}H\end{matrix}$$

Die freien Verbindungen sind im allgemeinen wenig beständig. Von den aliphatischen Nitrosohydroxylaminen hat man nur einige Vertreter im kristallisierten Zustande erhalten; die übrigen sind bloß als Salze bekannt.

Das Phenylnitrosohydroxylamin gehört zu den beständigeren; dennoch zersetzt es sich beim Aufbewahren[2]). Diese Selbstzersetzung, die von Bamberger[3]) in trockener Benzollösung näher studiert wurde, gibt als Hauptprodukt das *p-p*-Dinitrodiphenylamin:

$$2[C_6H_5\cdot N(NO)\cdot OH] = NO_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2 + NH_3.$$

Neben mehreren anderen Produkten entstanden außerdem noch Nitrosobenzol und Benzoldiazoniumnitrat, beide wahrscheinlich durch Einwirkung vorher abgespaltener Stickstoffoxyde.

Mit *Basen* bilden die Nitrosohydroxylamine, wie gesagt, Salze, die bei gewöhnlicher Temperatur sehr beständig sind und beim Erhitzen verpuffen. Von den niedrigeren Gliedern — den Säuren Franklands — sind sämtliche Salze in Wasser und Alkohol löslich[4]). Bei den von Traube aufgefundenen Verbindungen können die Barium- und Bleisalze zur Erkennung und Abscheidung dienen.

Alle Nitrosohydroxylamine scheinen ein charakteristisches, schön kristallisiertes, inneres komplexes *Cupri*-salz geben zu können[5]).

Die aromatischen Nitrosohydroxylamine bilden braunrote komplexe *Ferri*-Salze, die in Aether leicht löslich sind[6]).

Das Ammoniumsalz des Phenylnitrosohydroxylamins wird unter dem Namen „Cupferron" zu Kupfer- und Eisenbestimmungen in der analytischen Chemie benutzt[7]).

Gegen *Säuren* sind die Nitrosohydroxylamine höchst empfindlich.

---

[1]) Hantzsch und Sauer, A. **299**, 89 (1898).

[2]) Bamberger, B. **27**, 1553 (1894).

[3]) B. **31**, 574 (1898).

[4]) A. **99**, 359 (1856).

[5]) Frankland, A. **99**, 362 (1856); MacDonald und Masson, Soc. **65**, 946 (1894); Bamberger, B. **27**, 1555 (1894); A. **375**, 325 (1910); B. **45**, 2058 (1912); Sand und Singer, A. **329**, 193 (1903); Baudisch, Ch. Z. **33**, 1298 (1909); D.R.P. 227659 (1908); Baudisch und Karzeff, B. **45**, 1165 (1912).

[6]) Bamberger, B. **29**, 2412 (1896); **42**, 3575 (1909).

[7]) Baudisch, Ch. Z. **33**, 1298 (1909).

Die aliphatischen Verbindungen werden durch anorganische Säuren sofort zu Hydroxylaminen und salpetriger Säure hydrolysiert:

$$R \cdot N(NO) \cdot OH + HOH = R \cdot NH \cdot OH + NO \cdot OH.$$

Die Nitrosohydroxylamino-essigsäure z. B. gibt Hydroxylamino-(amidoxyl-)essigsäure[1]).

In den meisten Fällen werden aber die gebildeten Hydroxylamine eine weitere Zersetzung, Oxydation oder Spaltung, erfahren, z. B. zerfallen die *Di*-Hydroxylamine, welche man aus den entsprechenden Nitrosoderivaten erhält, sofort in einen Aldehyd und das freie Hydroxylamin[2]):

$$R \cdot CH(NHOH)_2 \rightarrow R \cdot CH : NOH + NH_2OH \rightarrow R \cdot CHO + 2NH_2OH.$$

Beim Benzyl-nitrosohydroxylamin sowie bei seinen *o*-Chlor- und *p*-Nitroderivaten ist die Spaltung durch Säuren weniger einfach; es bilden sich Bisnitrosylverbindungen[3]). Phenyl-nitrosohydroxylamin kann ein wenig Phenylhydroxylamin bilden[4]); gewöhnlich ist aber die Zersetzung viel komplizierter[5]).

Mit alkalischen *Oxydationsmitteln* gibt das Phenyl-nitrosohydroxylamin Nitrosobenzol[6]):

$$C_6H_5 \cdot N(O) : NOK + O = C_6H_5 \cdot NO + ONOK.$$

Durch alkalische *Reduktion* werden die Nitrosohydroxylamine in Diazoverbindungen und Hydrazine übergeführt[7]):

$$R \cdot N(O) : NOK \rightarrow R \cdot N : NOK \rightarrow R \cdot NH \cdot NH_2.$$

Salpetrige Säure wirkt wie bei den Nitraminen diazotierend auf die Nitrosohydroxylamine ein[8]):

$$Ar \cdot N(NO) \cdot OH + HNO_2 = Ar \cdot N_2 \cdot NO_3 + H_2O.$$

§ 3. Alkylderivate der Alkylnitrosohydroxylamine.

1. Allgemeines.

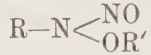
In zahlreichen Fällen hat es sich herausgestellt, daß die Alkylnitrosohydroxylamine, ebenso wie die Alkylnitramine, zwei verschiedene Ester bilden können.

[1]) Traube, A. **300**, 91 (1898).
[2]) Traube, A. **300**, 101 (1898).
[3]) Behrend und König, A. **263**, 221 (1891); Behrend und Nissen, A. **269**, 398 (1892).
[4]) Köpcke, Diss., Zürich 1898 (B. **42**, 3584, Fußnote).
[5]) Bamberger und Lublin, B. **42**, 1682 (1909).
[6]) Bamberger, B. **31**, 583 (1898).
[7]) Traube, A. **300**, 92 (1898); Bamberger, B. **31**, 582 (1898).
[8]) Bamberger, B. **31**, 581 (1898); **42**, 1684 (1909).

Dieses wurde zuerst von Behrend[1]) und später von Hantzsch[2]) bei einigen Benzylverbindungen beobachtet.

Traube und Sielaff[3]) erhielten bei einer Anzahl aliphatischer Nitrosohydroxylamine neben den farblosen kristallinischen α-Estern auch isomere gelb gefärbte β-Ester, die, mit einer einzigen Ausnahme, nicht kristallisierten. Bei dem Phenyl-nitrosohydroxylamin und seinem *p*-Bromderivat hat man trotz vielen Bemühungen nur einen Methylester erhalten[4]).

Da die isomeren Ester aller Wahrscheinlichkeit nach von den beiden tautomeren Formen der Nitrosohydroxylamine abgeleitet sind, so würde man denselben die nachfolgenden Strukturformeln zuerteilen können[5]).



Normaler Alkylnitrosohydroxylamin-alkylester[6]).

Alkyl-*iso*-nitrosohydroxylamin-alkylester[6]).

Nur bei zwei Nitrosohydroxylaminen hat man bewiesen, daß eins der beiden Alkylierungsprodukte (n. l. der normale Ester) sich ebenfalls durch direkte Nitrierung eines Alkylhydroxylamin-alkyläthers bildet und folglich eine wahre Nitrosoverbindung darstellt[7]).

In allen anderen Fällen steht man jedoch vor der Frage, welches Alkylderivat als *normaler*[8]) und welches als *iso*-Ester angesehen werden soll. Die Entscheidung ist gar nicht leicht, weil nur höchst

---

[1]) Behrend und König, A. **263**, 218 (1891); Lindner, A. **275**, 133 (1893).

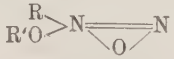
[2]) B. **31**, 183 (1898).

[3]) A. **300**, 100, 129 (1898).

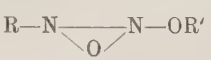
[4]) Bamberger, B. **29**, 2412 (1896); **31**, 583, 587 (1898); Hantzsch, B. **31**, 179 (1898). Wohl hat man Andeutungen für das Auftreten eines isomeren Esters beobachtet (B. **31**, 584, 587).

[5]) Bei den Benzylestern des Benzyl-nitrosohydroxylamins schließt Brühl aus dem spektrischen Verhalten, daß hier keine Sättigungsisomerie im Spiele sei; er betrachtet die beiden Ester als stereomer oder planisomer (Ph. Ch. **26**, 69).

[6]) Da sich die Gruppe NNO auch als ein Dreiring schreiben läßt, so könnte man die beiden Ester auch folgendermaßen formulieren:



norm. Ester



iso-Ester.

Diese Formeln bringen aber die Eigenschaften weniger klar zum Ausdruck und werden daher weiter nicht benutzt werden; vgl. die Bemerkung S. 427. Siehe Bamberger, B. **29**, 2413 (1896).

[7]) Die Benzylester des Benzyl-nitrosohydroxylamins (A. **263**, 220; **275**, 136) und die Methylester des *p*-Nitrobenzyl-nitrosohydroxylamins (B. **31**, 183).

[8]) Zur Vorbeugung jedes Mißverständnisses sei bemerkt, daß „normal" sich nur auf die Formel bezieht, und daß mit dieser Bezeichnung durchaus nicht gemeint wird, daß der betreffende Ester sich gewöhnlich bilden soll.

selten die beiden Alkylierungsprodukte in gut charakterisiertem Zustande nebeneinander erhalten worden sind[1]).

Traube hat sich über die Struktur seiner Ester nicht ausgesprochen. Ihre Eigenschaften weisen aber darauf hin, daß die α-Ester zu den *iso*-Derivaten und die β-Ester zu den normalen Verbindungen gehören[2]).

In denjenigen Fällen, wo man die normalen Ester nicht außerdem durch direkte Nitrosierung dargestellt hat, steht die Einteilung natürlich auf unsicherem Boden.

Die nachfolgenden Betrachtungen bilden also nur einen Versuch, um die von verschiedenen Forschern beobachteten Reaktionen aus einem und demselben Gesichtspunkte zu übersehen.

2. Normale Alkyl-nitrosohydroxylamin-alkylester (Alkoxy-alkyl-nitrosamine).

$$R{-}N{<}\begin{matrix}NO\\OR'\end{matrix}.$$

Die normalen Ester bilden sich als Nebenprodukte bei der Alkylierung der Alkyl-nitrosohydroxylamine[3]) und entstehen gleichfalls durch Nitrosierung der Alkylhydroxylamin-alkyläther[4]) (α-Dialkylhydroxylamine).

$$R \cdot NH \cdot OR' + HNO_2 \rightarrow R \cdot N(NO) \cdot OR'.$$

Gleichwie die analog konstituierten freien Verbindungen sind es unbeständige Körper, welche die Liebermannsche Reaktion zeigen.

Einige dieser Ester sind kristallisiert; die meisten hat man aber nur als *gelbe*[5]) Oele erhalten.

Im Gegensatz zu den Nitrosohydroxylaminen selbst werden die normalen Ester größtenteils von Alkalien angegriffen[6]). Dieser Un-

[1]) Nämlich die auf S. 448, Fußnote 7, genannten Ester, wie auch die beiden Dimethylester des Methylen-bis-nitrosohydroxylamins (A. **300**, 115).

[2]) Die β-Ester sind nämlich unbeständig gegen Alkalien, gelb gefärbt und schmelzen niedriger als die α-Ester.

[3]) Lindner, A. **275**, 136 (1893); Hantzsch, B. **31**, 183 (1898). Siehe auch: Bamberger, B. **31**, 584, 587 (1898).

[4]) Behrend und König, A. **263**, 220 (1891); Hantzsch, B. **31**, 183; A. **299**, 79, 81 (1898).

[5]) Nur von Hantzsch und Sauer (A. **299**, 79, 81) und von Traube (A. **300**, 100) wird die gelbe Farbe erwähnt.

[6]) Lindner, A. **275**, 137 (1893); Hantzsch, A. **299**, 80, 82 (1898); Traube, A. **300**, 100, 117, 129 (1898). Man beachte die Analogie zwischen diesen Nitrosoestern und den Alkylnitrosamiden, welche, nach Klobbie und v. Pechmann, sofort von Alkalien zersetzt werden; vgl. Backer, Soc. **101**, 592 (1912).

beständigkeit gegen Alkalien begegnet man besonders bei solchen Verbindungen, die an der Stelle des Kohlenwasserstoffrestes eine negative Gruppe am Aminstickstoffatom gebunden enthalten[1]) und ebenfalls bei solchen Körpern, wo die Funktion „Nitrosohydroxylaminester" zweimal an einem und demselben Kohlenstoffatom vorkommt, z. B. $R \cdot CH[\cdot N(NO)OR]_2$.

Dergleichen Verbindungen werden von Alkalien und Ammoniak sofort unter Entwicklung farbloser Gase (vielleicht Stickstoff und Stickstoffoxydul) zerstört.

Verdünnten Säuren gegenüber sind die Nitroso-ester viel beständiger als die freien Nitrosohydroxylamine. Dennoch kann eine Zersetzung eintreten, wenn man die Ester in ätherischer Lösung mit Chlorwasserstoff behandelt[2]), oder wenn man sie mit Säuren erhitzt[3]).

3. Alkyl-iso-nitrosohydroxylaminalkylester.

$$R{-}N\lessdot^{NOR'}_{O}.$$

Die *iso*-Ester bilden gewöhnlich das Hauptprodukt, wenn man die Natriumsalze oder bequemer die Silbersalze der Nitrosohydroxylamine mit Halogenalkyl behandelt.

Die *iso*-Ester sind bei weitem beständiger[4]) als die freien Nitrosohydroxylamine und als die normalen Ester. Sie stellen gut kristallisierende Verbindungen dar, welche gewöhnlich einen höheren Schmelzpunkt als die wahren Nitroso-ester zeigen[5]).

In Uebereinstimmung mit ihrer Struktur geben sie meistens die Liebermannsche Reaktion nicht[6]).

---

[1]) Z. B. $(CO_2C_2H_5) \cdot N(NO) \cdot OR$, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(NO) \cdot OR$ und $(CO_2CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot OR$.

[2]) Lindner, A. **275**, 138 (1893).

[3]) Traube, A. **300**, 117 (1898).

[4]) Die Bemerkung Lindners, daß der von ihm studierte iso-Ester (59°) viel weniger beständig als der normale Nitrosoester (74°) sei, ist wohl ein Irrtum; geht ja aus dem Verhalten gegen Alkalien, Säuren und Reduktionsmittel gerade das Entgegengesetzte hervor (A. **275**, 134).

[5]) Eine Ausnahme bilden die beiden isomeren Ester Behrends (A. **263**, 218; **275**, 133).

[6]) Der Benzyl-iso-nitrosohydroxylamin-benzylester zeigt die Reaktion wohl. Wahrscheinlich ist dieses einer vorhergehenden Verseifung zum Nitrosohydroxylamin oder einer Verunreinigung mit dem Isomeren zuzuschreiben (Lindner, A. **275**, 144).

Ebenso wie die Nitrosohydroxylamine, jedoch im Gegensatz zu den normalen Estern, sind die *iso*-Ester durchaus beständig gegen *Alkalien*[1]); dies ist eine vorzügliche Stütze für die hier vertretene Ansicht, daß die Salze und die *iso*-Ester der Nitrosohydroxylamine eine ähnliche Struktur besitzen.

VII. Tabellen.

§ 1. Uebersicht der Formeln der Nitramine und ihrer Isomeren.

Eine kurze Zusammenstellung der in dieser Schrift angenommenen Formeln möge die Uebersicht erleichtern.

Es wurde für jede Klasse von Verbindungen stets diejenige Vorstellung gewählt, welche von ihren Bildungsweisen und Eigenschaften am deutlichsten Rechnung zu tragen schien, doch steht keine der benutzten Formeln als einzige Möglichkeit da. Speziell sei noch daran erinnert, daß einige Forscher statt der Gruppierung $X \cdot N : N(:O) \cdot X'$, welche in allen mit einem * versehenen Formeln vorkommt, eine zyklische Schreibweise bevorzugen: $X \cdot N\!<\!\!\!>\!\!\!<_{O}^{}\!>N \cdot X'$. Da sich jedoch niemals die Notwendigkeit für diese verwickelte Anschauung gezeigt hat, ist sie im vorhergehenden nur erwähnt, aber niemals benutzt worden.

Für das unsubstituierte *Nitramid* haben Thiele und Lachman[2]) die einfachste Formel $NH_2 \cdot NO_2$ angenommen. Hantzsch[3]) betrachtet Nitramid als die *Syn*-Verbindung und untersalpetrige Säure als die *Anti*-Verbindung der Formel HON=NOH. Brühl[4]) hat für das Nitramid eine zyklische Formel aufgestellt.

Nitramine.

Primäres Nitramin und tautomere Form

$$R{-}NH{-}NO_2 \rightleftarrows R{-}N{=}N\!<\!\!\!<_{OH}^{O*}.$$

---

[1]) Nur bei längerer Einwirkung (Hantzsch, B. **31**, 184) oder Erhitzung (Bamberger, B. **31**, 586) werden die Ester von Alkalien zersetzt. Mit Aluminiumchlorid lassen sich dieselben schon in der Kälte verseifen.

[2]) A. **288**, 267 (1895).

[3]) A. **292**, 340 (1896); **299**, 67 (1898).

[4]) B. **31**, 1470 (1898).

Primäres Nitramid und tautomere Form

$$Ac{-}NH{-}NO_2 \rightleftarrows Ac{-}N{=}N{\lessdot}^{O^*}_{OH}.$$

Metallderivat einer primären Nitraminoverbindung

$$[Ac]R{-}N{<}^{Me}_{NO_2} \quad \text{oder} \quad [Ac]R{-}N{=}N{\lessdot}^{O^*}_{OMe}.$$

Sekundäres Nitramin $\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!>\!N{-}NO_2$.

Alkylnitramid $\begin{matrix}Ac\\R\end{matrix}\!>\!N{-}NO_2$.

Isomere.

Alkyl-isonitramin-alkylester $R{-}N{=}N{\lessdot}^{O^*}_{OR'}$.

Alkyl-nitrosohydroxylamin und tautomere Form

$$R{-}N{<}^{NO}_{OH} \rightleftarrows R{-}N{\diagdown}^{NOH^*}_{O}.$$

Metallderivat eines Alkyl-nitrosohydroxylamins $R{-}N{\diagdown}^{NOMe^*}_{O}$.

Normaler Alkyl-nitrosohydroxylamin-alkylester $R{-}N{<}^{NO}_{OR'}$.

Alkyl-*iso*-nitrosohydroxylamin-alkylester $R{-}N{\diagdown}^{NOR'^*}_{O}$.

§ 2. **Tabelle der Nitramine** (Derivate des Nitramids[1]).

I. Primäre Nitramine. $R \cdot NH \cdot NO_2$.

a) Primäre aliphatische Nitramine.

Mononitramine.

Methylnitramin (Nitraminomethan). $CH_3 \cdot NH \cdot NO_2$. F. 38°.
Franchimont u. Klobbie, R. **7**, 353; **8**, 295. Fr., R. **13**, 308. Fr. u. Umbgrove, R. **15**, 211. Siehe ferner u. a.: B. **29**, 474, 961; **30**, 647. A. **288**, 292; **376**, 254.

Aethylnitramin. F. 6° (U., Fr.). D_{15} 1,1675.
Franchimont u. Klobbie, R. **7**, 355. Umbgrove u. Fr., R. **16**, 388.

---

[1]) Nitramid, $NH_2 \cdot NO_2$, wird dargestellt durch Hydrolyse des Nitrourethans, und entsteht auch beim Nitrieren der Iminodisulfonsäure. Es kristallisiert in weiße Blätter, welche bei 72—75° unter momentaner Zersetzung schmelzen (Thiele u. Lachman, A. **288**, 267 [1895]).

Propylnitramin. F. —21° (U., Fr.). Kp_{40} 128—129°. D_{15} 1,102 (S. Th.), 1,1046 (U., Fr.).
Simon Thomas, R. **9**, 75. Umbgrove u. Franchimont, R. **17**, 270.
Isopropylnitramin. F. —4°. Kp_{10} 90—91°. D_{15} 1,098.
Simon Thomas, R. **9**, 77.
Butylnitramin. F. —0,5 . . . +0,5°. D_{15} 1,0665.
v. Erp, R. **14**, 26.
Sec.-butylnitramin. $(CH_3)(C_2H_5)CH \cdot NH \cdot NO_2$. F. —34,5 . . . —33°. D_{15} 1,066.
v. Erp, R. **14**, 30.
Isobutylnitramin. $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NO_2$. F. 32.2°. D_{15} 1,142.
v. Erp, R. **14**, 32.
Isoamylnitramin. Oel (nicht gereinigt).
Berg, A. ch. [7] **3**, 357.
Hexylnitramin. F. 5,5—6,5°. D_{15} 1,014.
v. Erp, R. **14**, 41.

Polynitramine.

1,2-Dinitraminoäthan (Aethylen-dinitramin). F_z 174°.

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot NH \cdot NO_2 \\ | \\ CH_2 \cdot NH \cdot NO_2 \end{matrix}$$

Franchimont u. Klobbie, R. **7**, 17, 244, 345.
1,3-Dinitraminopropan (Trimethylen-dinitramin). F. 67°.
Franchimont u. Klobbie, R. **7**, 349.
1,4-Dinitraminobutan (Tetramethylen-dinitramin). F. 163°.
Dekkers, R. **9**, 97.
1,5-Dinitraminopentan (Pentamethylen-dinitramin). F. 59—60°.
Franchimont u. Klobbie, R. **7**, 352.

Nitraminoalkohole, -säuren[1]*, -ester, -amide, -amidine.*

Nitramino-äthanol[2]. $NO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$.
Franchimont u. Lublin, R. **21**, 50.
Nitramino-essigsäure. $NO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. F_z 103—104°.
Hantzsch u. Metcalf, B. **29**, 1684.
3-Nitramino-propionsäure. $NO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. F. 73°.
Franchimont u. Friedmann, R. **26**, 220.
Nitraminoacetyl-aminoessigsäure. $NO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. F_z 153°.
Donk, R. **26**, 211.
Nitramino-essigsäureäthyl. $NO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$. F. 24—25°.
Hantzsch u. Metcalf, B. **29**, 1683.
Nitramino-acetamid. Zers. 134°.
Franchimont u. Klobbie, R. **7**, 238. Fr. u. Friedmann, R. **27**, 193.

---

[1]) Die Derivate der Aminoameisensäure (Nitrourethane und Nitroharnstoffe) sind bei den Nitramiden eingeteilt worden.

[2]) Beim Aufbewahren erstarrt das anfangs ölige Nitraminoäthanol zu hygroskopischen, bei etwa 40° schmelzenden Kristallen (Privatmitteilung von Prof. Franchimont).

Nitramino acetmethylamid. $NO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$.
Franchimont u. Klobbie, R. **8**, 290.

3-Nitramino-propionamid. F. 122°.
Franchimont u. Friedmann, R. **26**, 220.

Nitroguanidin. $NO_2 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. F_z 230° (Th.), 222° (Fr.), 225° (P.).
Jousselin, C. r. **85**, 548; **88**, 814, 1086. Pellizari, G. **21** II, 405. Franchimont, R. **10**, 231. Thiele, A. **270**, 1. D.R.P. 59241; Frdl. **3**, 16.

Nitroarginin. $NO_2 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot (CH_2)_3 \cdot CHNH_2 \cdot CO_2H$? F. 227—228°.
Kossel u. Kennaway, H. **72**, 486; s. auch H. **76**, 457; **78**, 53, 410.

b) Primäre halbaromatische Nitramine.

Benzylnitramin. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NO_2$. F. 38—39°.
Thiele, A. **376**, 256.

4-Nitrobenzylnitramin. $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NO_2$. F. 116°.
Hantzsch, B. **31**, 181.

c) Primäre aromatische Nitramine.

Phenylnitramine.

Phenylnitramin (Diazobenzolsäure, Nitraminobenzol). $C_6H_5 \cdot NH \cdot NO_2$. F. 46°.
Bamberger u. Storch, B. **26**, 477. Bamberger u. Landsteiner, B. **26**, 485. Bamberger, B. **27**, 359, 915. D.R.P. 70813, 77397; Frdl. **3**, 995; **4**, 1333.

4-Chlor-phenylnitramin. F. 81—82°.
Bamberger u. Stingelin, B. **30**, 1261.

2,4-Dichlor—. F. 55—56°.
Orton, Soc. **81**, 812.

2,4,6-Trichlor—. F_z 135°.
Orton, Soc. **81**, 494, 810. Orton u. Smith, Soc. **87**, 392.

4-Brom—. F. 102°.
Bamberger u. Stiegelmann, B. **30**, 1260. Hoff, A. **311**, 106.

2,4-Dibrom—. F. 65°.
Orton u. Pearson, Soc. **93**, 733.

2,6-Dibrom—. F. 108°.
Orton u. Smith, Soc. **87**, 397.

2,4,6-Tribrom—. F_z 143—144°.
Orton, Soc. **81**, 493, 808.

2,3,4,6-Tetrabrom—. F_z 136°.
Orton, Soc. **81**, 812.

2,4-Dichlor-6-brom—. F_z 137.
Orton, Soc. **81**, 811.

2,6-Dichlor-4-brom—. F_z 137° (O.); 132° (R., O.).
Orton, Soc. **81**, 494, 810. Reed u. Orton, Soc. **91**, 1551.

2-Chlor-4,6-dibrom—. F_z 137°.
Orton, Soc. **81**, 811.

4-Chlor-2,6-dibrom-phenylnitramin. F_z 137°.
Orton, Soc. **81**, 811.
2-Nitro—. F. 65,5° (süß).
Bamberger u. Voß, B. **30**, 1256. Hoff, A. **311**, 107.
3-Nitro—. F. 92°.
Hoff, A. **311**, 109.
4-Nitro—. F. 110—111°.
Bamberger u. Dietrich, B. **30**, 1253. Hoff, A. **311**, 98, 107. Zincke u. Kuchenbecher, A. **330**, 36.
2,4-Dinitro—. F_z 101°.
Zincke u. Kuchenbecher, A. **339**, 228.
2,4,6-Trinitro—. Expl.
Witt u. Witte, B. **41**, 3094.
4-Chlor-2-nitro—. F. 107—108°.
Bamberger u. Stingelin, B. **30**, 1262. Hoff, A. **311**, 114.
2,6-Dichlor-4-nitro—. F. 120°.
Witt, B. **42**, 2959.
2,4-Dibrom-6-nitro—. F. 91—92°.
Orton, Soc. **81**, 811.
2,6-Dibrom-4-nitro—. Expl.
Zincke u. Kuchenbecher, A. **339**, 227.
2,4,6-Tribrom-3-nitro—. F_z 108—109°.
Orton, Soc. **81**, 812.
4-Nitramino-benzolsulfonsäure (nur Salze).
Zincke u. Kuchenbecher, A. **330**, 29, 34.
4-Nitramino-3,5-dibrom-benzolsulfonsäure (nur Salze).
Lenz, A. **330**, 42.

Tolylnitramine (o-, p-).

2-Nitraminotoluol (o-Diazotoluolsäure). $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NO_2$. (Oel.)
Bamberger u. Stingelin, B. **30**, 1259. Hoff, A. **311**, 95, 105.
2-Nitramino-3,5-dibromtoluol. F. 112°.
Orton, Soc. **81**, 813.
2-Nitramino-5-nitrotoluol. F. 103°.
Bamberger u. Seitz, B. **30**, 1255. Hoff, A. **311**, 111.
2-Nitramino-3,5-dinitrotoluol. F. 92°.
Zincke u. Malkomesius, A. **339**, 219.

4-Nitraminotoluol (p-Diazotoluolsäure). F. 52—53°.
Bamberger u. Hoff, B. **30**, 1258. Hoff, A. **311**, 93, 103.
4-Nitramino-3,5-dibromtoluol. F_z 122—123°.
Orton, Soc. **81**, 813.
4-Nitramino-2-nitrotoluol. F. 91,5—92,5°.
Pinnow, B. **30**, 836.
4-Nitramino-3-nitrotoluol. F. 79° (B., V.), 79—80° (H.).
Bamberger u. Voss, B. **30**, 1257. Hoff, A. **311**, 112.
4-Nitramino-3,5-dinitrotoluol. F. 104°.
Zincke u. Kuchenbecher, A. **339**, 229.

Polymethyl-phenylnitramine.

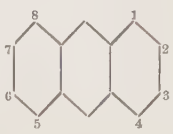
1,4-Dimethyl-2-nitramino-3,5-dinitrobenzol. F_z 130°.
Zincke u. Ellenberger, A. **339**, 207.

1,2,4-Trimethyl-5-nitraminobenzol (Diazo-*ps*-cumolsäure). F. 86.5—87°.
Hoff, A. **311**, 96.

Naphthalin- und Anthracenderivate.

α-Naphthylnitramin. F. 118°.
Bamberger, B. **27**, 683.

β-Naphthylnitramin. F. 131.5—136°.
Bamberger u. Boecking, B. **30**, 1262.



2-Nitramino-3-nitro-anthrachinon. Expl. 182°.
Scholl, B. **37**, 4431.

2-Nitramino-1,3-dinitro—. Expl. 99°.
Scholl, B. **37**, 4436.

2-Nitramino-1-oxy-3-nitro—. Expl. 234°.
Scholl, B. **37**, 4439.

1,5-Dinitramino-2,4,6,8-tetrabrom—. Expl. 166°.
Scholl, B. **37**, 4445.

1,5-Dinitramino-2,4,6,8-tetranitro—. Expl.
Scholl, B. **37**, 4446.

1,5-Dinitramino-2,6-dibrom-4,8-dinitro—. Expl. 141—142°.
Scholl, B. **37**, 4441.

II. Primäre Nitramide. $Ac \cdot NH \cdot NO_2$.

Nitramide der Schwefelsäure und Sulfonsäuren.

Nitrosulfamid. $NH_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot NO_2$. Zers. 95—96°.
Ephraim u. Lasocki, B. **44**, 395.

Benzolsulfonnitramid. $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot NO_2$. F_z 100°.
Hinsberg, B. **25**, 1093.

Nitrourethane.

Nitramino-ameisensäuremethyl. $NO_2 \cdot NH \cdot CO_2CH_3$. F. 88°.
Thiele u. Dent, A. **302**, 249.

Nitramino-ameisensäureäthyl (Nitrourethan). F. 64°.
Thiele u. Lachman, A. **288**, 287.

Glykolsäureäthyl-nitraminoformiat. $NO_2 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$. F. 80°.
Thiele u. Dent, A. **302**, 263.

Milchsäureäthyl-nitraminoformiat. $NO_2 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$. F. 68°.
Thiele u. Dent, A. **302**, 266.

p-Nitrobenzyl-nitraminoformiat. $NO_2 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. F_z 140°.
Thiele u. Dent, A. **302**, 260.

Nitroharnstoffe.

Nitroharnstoff. $NO_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Zers. 150°.
Thiele u. Lachman, A. **288**, 281. Vgl. R. **31**, 22.

a,b-(symm.)-Methylnitroharnstoff. $NO_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. F. 105—106°.
Degner u. v. Pechmann, B. **30**, 651.

a,b-(symm.)-Aethylnitroharnstoff. $NO_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. F. 130—131°.
Thiele u. Lachman, A. **288**, 285.

Nitrobiuret. $NO_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F_z 165°.
Thiele u. Uhlfelder, A. **303**, 95.

Dinitrobiuret. $NO_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NO_2$. Expl. 124°.
Thiele u. Uhlfelder, A. **303**, 97.

Nitrodicyandiamidin. $NO_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. Expl.
Thiele u. Uhlfelder, A. **303**, 108.

a(2,4-Dinitrophenyl)-b-Nitroharnstoff. $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NO_2$. Zers. 154°.
J. F. L. Reudler (Privatmitt.).

3-Nitroureo-4-nitrobenzoesäure. $NO_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$.
Zincke, A. **291**, 324.

4-Nitroureo-3-nitrobenzoesäure. $F_z \pm 270°$.
Zincke, A. **291**, 332.

III. Sekundäre Nitramine. RR'N · NO.

a) Sekundäre aliphatische Nitramine.

Mononitramine.

Dimethylnitramin. $(CH_3)_2N \cdot NO_2$. F. 57° (Fr.), 58° (Brühl, Ph. Ch. **22**, 375). Kp. 187°.
Franchimont, R. **2**, 123; **3**, 427; **7**, 355; **15**, 211. Siehe weiter z. B.: B. **28**, 537; **30**, 647; **31**, 1395.

Methyläthylnitramin. $CH_3(C_2H_5)N \cdot NO_2$. F. —30°. Kp_{23} 90,5°. D_{15} 1,1012.
Franchimont u. v. Dissel, R. **13**, 327. Umbgrove u. Franchimont, R. **16**, 394.

Methylpropylnitramin. Kp. 208—210°. Kp_{40} 115—116°. D_{15} 1,063.
Franchimont u. v. Dissel, R. **13**, 328.

Methylisopropylnitramin. Kp_{40} 60—61°.
Franchimont u. v. Dissel, R. **13**, 329.

Methylbutylnitramin. $CH_3(C_4H_9)N \cdot NO_2$. Kp_{15} 107,7. D_{15} 1,031.
v. Erp, R. **14**, 29.

Methylisobutylnitramin. F. 22,4°. Kp_{17} 104—104,2°.
v. Erp, R. **14**, 34.

Methyloctylnitramin. $Kp_{17.5}$ 164.5°. D_{15} 0,965.
Franchimont u. v. Erp, R. **14**, 240.

Diäthylnitramin. $(C_2H_5)_2N \cdot NO_2$. Kp_{757} 206,5°. Kp_{16} 93°. D_{15} 1,057.
Franchimont, R. **6**, 149. Umbgrove u. Franchimont, R. **16**, 396.

Aethylpropylnitramin. Kp_{14} 98°. Kp_{22} 108°. D_{15} 1,028.
Umbgrove u. Franchimont, R. **17**, 274, 280.

Dipropylnitramin. Kp_{10} 76—79°.
Simon Thomas, R. **9**, 79.

Propylisopropylnitramin. Kp_{10} 65—68°.
Simon Thomas, R. **9**, 80.

Di-isopropylnitramin. Kp_{10} 55—57°.
Simon Thomas, R. **9**, 82.

Nitropiperidin. $(CH_2)_4 : N \cdot NO_2$. F. —5,5°.
Franchimont u. Klobbie, R. **8**, 302. Franchimont u. Taverne, R. **15**, 72. Franchimont, v. Rijn u. Friedmann, R. **26**, 228. Bamberger u. Kirpal, B. **28**, 536.

Methylnitramino-piperidinomethan. $C_5H_{10} \cdot N \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)NO_2$. F. 52°.
Franchimont, R. **29**, 307.

Nitrosarkosin (Methylnitramino-essigsäure). $CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. F. 164—168.
Paulmann, Arch. d. Pharm. **232**, 629.

Nitriminodiessigsäure. $NO_2 \cdot N(\cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$. Zers. 153°.
Franchimont u. Dubsky, Versl. Amst. **21**, 110.

Nitriminodiessigsäuremethyl. $NO_2 \cdot N(\cdot CH_2 \cdot CO_2CH_3)_2$. F. 63,5°.
Franchimont u. Dubsky, Versl. Amst. **21**, 110.

Nitriminodiacetonitril. $NO_2 \cdot N(\cdot CH_2 \cdot CN)_2$. F. 100—101°.
Franchimont u. Dubsky, Versl. Amst. **21**, 110.

2,3-Dibrompropyl-methylnitramin. $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$. F. 23°. D_{15}(fl.) 1,945.
Umbgrove u. Franchimont, R. **15**, 205.

Methylallylnitramin. Kp_{18} 95—96°. D_{15} 1,1015.
Umbgrove u. Franchimont, R. **15**, 198.

Nitriminodiacetimid. $NO_2 \cdot N\langle \begin{matrix} CH_2 \cdot CO \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix} \rangle NH$.
Franchimont u. Dubsky, Versl. Amst. **21**, 111.

Polynitramine.

Aethylen-bis-methylnitramin (symm. Dimethylnitraminoäthan).
$CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$. F. 137°.
Franchimont u. Klobbie, R. **7**, 346.

Aethylen-monomethyl-dinitramin (1-Nitramino-2-methylnitraminoäthan). F. 121—122°.
Franchimont u. Klobbie, R. **7**, 347.

Dinitropiperazin. $NO_2 \cdot N : (CH_2)_4 : N \cdot NO_2$. F. 215°.
v. Dorp, R. **28**, 72.

Aethylen-bis-nitraminopiperidinomethan.
$C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. F. 123°.
Franchimont, R. **29**, 308.

Bis-methylnitraminomethyl-N-piperazin. $CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot N : (CH_2)_4 : N \cdot CH_2 \cdot N(NO_2)CH_3$.
Zers. 170°.
Franchimont, R. **29**, 309.

Stickstoff-tri-methylnitraminomethylen. $N\left(-CH_2 \cdot N\begin{matrix} CH_3 \\ NO_2 \end{matrix}\right)_3$. F. 116°.
Franchimont, Versl. Amst. **19**, 501.

b) Sekundäre halbaromatische Nitramine.

Benzylmethylnitramin. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NO_2)CH_3$. F. 22,2°. Kp_{15} 174—175°.
Franchimont u. v. Erp, R. **14**, 242.

o-Nitrobenzylmethylnitramin. F. 87°.
Franchimont u. v. Erp, R. **14**, 245.

p-Nitrobenzylmethylnitramin. F. 70—71° (Fr., v. E.), 72° (H.), 73—74° (Brühl, Ph. Ch. **22**, 400).
Franchimont u. v. Erp, R. **14**, 246. Hantzsch, B. **31**, 181.

Benzylpropylnitramin. F. 8—10°. Kp_{40} 200—205°.
Simon Thomas, R. **9**, 81.

N-Nitroindol-α-karbonsäure. $C_6H_4 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot N \cdot NO_2$. F_z 189°.
Reissert, B. **29**, 661.

c) Sekundäre aromatische Nitramine.

Phenylmethylnitramine.

Phenylmethylnitramin (α- oder N-methylester der Diazobenzolsäure). $C_6H_5 \cdot N(NO_2)CH_3$. F. 38,5—39,5°.
Bamberger, B. **27**, 366. Francis, Soc. **89**, 3.

4-Chlor-phenylmethylnitramin. F. 48—49°.
Bamberger u. Stingelin, B. **30**, 1261.

4-Brom—. F. 83,5—84,5°.
Bamberger u. Stiegelmann, B. **30**, 1260.

2,4,6-Tribrom—. F. 95,5°.
Orton, Soc. **81**, 809.

2-Nitro—. $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$. F. 67° (B., V.), 70° (P., O.).
Bamberger u. Voß, B. **30**, 1256. Pinnow u. Oesterreich, B. **31**, 2926.

4-Nitro—. F_z 141,5—142,5° (P.), 140° (B., D.).
Pinnow, B. **30**, 837. Bamberger u. Dietrich, B. **30**, 1254.

2,4,6-Trinitro— (Pikrylmethylnitramin). F. 127° (v. R.), 129° (Rev.), 132° (F.).
v. Romburgh, R. **2**, 108, 304; **8**, 215. Blanksma, R. **21**, 271, 272, 275. Reverdin, B. **40**, 2447. Franchimont, R. **29**, 303.

2,3,4,6-Tetranitro—. F_z 145—146° (v. R.). F. 145° (Bl.).
v. Romburgh, R. **8**, 274. Blanksma, R. **21**, 265.

Pentanitro—. F_z 132°.
Blanksma, R. **21**, 266.

3-Chlor-2,4,6-trinitro—. F. 119°.
Blanksma, R. **21**, 276.

4-Chlor-2,6-dinitro—. F. 100°.
Blanksma, R. **21**, 274.

3,4-Dichlor-2,6-dinitro—. F. 121°.
Blanksma, R. **21**, 420.

2,4-Dibrom-6-nitro—. F. 90°.
Blanksma, R. **21**, 273.

2,6-Dibrom-4-nitro—. F. 84°.
Blanksma, R. **21**, 271.

2-Brom-4,6-dinitro-phenylmethylnitramin. F. 125°.
Blanksma, R. **21**, 271.
4-Brom-2,6-dinitro—. F. 110°.
Blanksma, R. **21**, 273.
3,4-Dibrom-2,6-dinitro—. F. 140°.
Blanksma, R. **21**, 415.
3-Brom-2,4,6-trinitro—. F. 127°.
Blanksma, R. **21**, 278.
3-Oxy-2,4,6-trinitro—. F_z 187—188°.
v. Romburgh, R. **8**, 275.
2-Methoxy-4,6-dinitro—. F. 118°.
Grimaux u. Lefèvre, C. r. **112**, 729. Blanksma, R. **23**, 113; Ch. Wkbl. **5**, 793. Reverdin, Bl. [4] **7**, 133.
3-Methoxy-2,4,6-trinitro—. F. 99°.
v. Romburgh, R. **8**, 277. Blanksma, R. **23**, 121.
4-Methoxy-2,6-dinitro—. F. 125°.
Reverdin, Bl. [4] **9**, 44. Reverdin u. de Luc, Bl. [4] **9**, 926.
2-Aethoxy-4,6-dinitro—. F. 79—80°.
Blanksma, R. **24**, 41; Ch. Wkbl. **5**, 791.
3-Aethoxy-2,4,6-trinitro—. F. 98°.
v. Romburgh, R. **8**, 278.
4-Aethoxy-2,6-dinitro—. F. 95°.
Liebl, Diss., Genf 1912, 30; Reverdin u. Liebl, Bl. [4] **11**, 488.
3-Methylamino-2,4,6-trinitro—. F. 192° (v. R.), 190° (Bl.).
v. Romburgh, R. **8**, 279. Blanksma, R. **21**, 277, 278.
4-Brom-3-methylamino-2,6-dinitro—. F. 179°.
Blanksma, R. **21**, 415.
4-Methylnitramino-benzolsulfonsäure (nur Kaliumsalz).
Zincke u. Kuchenbecher, A. **330**, 33.

Tolylmethylnitramine (o., m. und p.).

2-Methylnitramino-toluol. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$. Oel.
Bamberger u. Stingelin, B. **30**, 1259.
2-Methylnitramino-5-nitrotoluol. F. 70,5°.
Bamberger u. Seitz, B. **30**, 1255.
2-Methylnitramino-3,5-dinitrotoluol. F. 119—120° (v. R.), 120° (Z., M.).
v. Romburgh, R. **3**, 396. Zincke u. Malkomesius, A. **339**, 221.

3-Methylnitramino-2,4,6-trinitrotoluol. F. 102° (v. R.), 101° (Bl.).
v. Romburgh, R. **3**, 414. Blanksma, R. **21**, 332.

4-Methylnitramino-toluol. F. 74,5—75,5 (P.), 74,5° (B.).
Pinnow, B. **30**, 835. Butler, B. **39**, 3806.
4-Methylnitramino-2-nitrotoluol. F. 82—83°.
Pinnow, B. **30**, 836.
4-Methylnitramino-3-nitrotoluol. F. 106—107° (P.), 105—105,5 (B., V.).
Pinnow, B. **30**, 835. Bamberger u. Voß, B. **30**, 1258.

4-Methylnitramino-2,5-dinitrotoluol. F. 122°.
Sommer, J. pr. [2] **67**, 544.

4-Methylnitramino-3,5-dinitrotoluol. F. 138—139° (v. R.), 137—138° (G.), 129—130° (N., L.), 137° (S.).
v. Romburgh, R. **3**, 404. Gattermann, B. **18**, 1488. Norton u. Livermore, B. **20**, 2269, 2270. Sommer, J. pr. [2] **67**, 543. Reverdin, Bl. [4] **9**, 17. Morgan u. Clayton, Soc. **99**, 1943.

4-Methylnitramino-2,3,5-trinitrotoluol. F. 156,5°.
Pinnow, B. **30**, 837. Sommer, J. pr. [2] **67**, 520.

4-Methylnitramino-2-methoxy-3,5-dinitrotoluol. F. 113°.
Blanksma, R. **29**, 412.

4-Methylnitramino-2-aminotoluol. F. 83,5°.
Pinnow u. Oesterreich, B. **31**, 2927.

4-Methylnitramino-2-amino-3,5-dinitrotoluol. F. 178—178,5°.
Sommer, J. pr. [2] **67**, 522.

4-Methylnitramino-2-dimethylamino-3,5-dinitrotoluol. F. 126—127°.
Sommer, J. pr. [2] **67**, 527.

4-Methylnitramino-2-phenylamino-3,5-dinitrotoluol. F. 134°.
Sommer, J. pr. [2] **67**, 523.

4-Methylnitramino-2-p-chlorphenylamino-3,5-dinitrotoluol. F. 193°.
Sommer, J. pr. [2] **67**, 527.

4-Methylnitramino-2-p-tolylamino-3,5-dinitrotoluol. F. 184°.
Sommer, J. pr. [2] **67**, 525.

4-Methylnitramino-2-β-naphthylamino-3,5-dinitrotoluol. F. 131°.
Sommer, J. pr. [2] **67**, 526.

Polymethylphenyl-methylnitramine.

1,3-Dimethyl-4-methylnitramino-2,5,6-trinitrobenzol. F. 134°.
Blanksma, R. **21**, 334.

1,3-Dimethyl-5-methylnitramino-2,4,6-trinitrobenzol. F_z 181°.
Blanksma, R. **21**, 331.

1,4-Dimethyl-2-methylnitramino-3,6-dinitrobenzol. F. 94°.
Blanksma, R. **24**, 51.

1,3,5-Trimethyl-2-methylnitramino-4,6-dinitrobenzol. F. 137—138°.
Klobbie, R. **6**, 34.

Naphthylmethylnitramine.

2,4-Dinitro-α-naphthylmethylnitramin. F. 157,5°.
Norton u. Livermore, B. **20**, 2272.

β-Naphthylmethylnitramin. F. 109°.
Bamberger u. Boecking, B. **30**, 1263.

Phenyläthylnitramine.

Phenyläthylnitramin (ungereinigt).
Butler, B. **39**, 3806.

4-Nitro-phenyläthylnitramin. F. 90°.
Bamberger u. Dietrich, B. **30**, 1254.

2,4,6-Trinitro— (Pikryläthylnitramin). F. 96°.
v. Romburgh, R. **2**, 111. Franchimont, R. **29**, 298.
4-Chlor-2,6-dinitro—. F. 76°.
Blanksma, R. **21**, 274.
4-Brom-2,6-dinitro—. F. 85°.
Blanksma, R. **21**, 273.
3,4-Dibrom-2,6-dinitro—. F. 106°.
Blanksma, R. **21**, 416.
2-Methoxy-4,6-dinitro—. F. 67°.
Blanksma, R. **23**, 113.
2-Aethoxy-4,6-dinitro—. F. 72°.
Blanksma, R. **24**, 51.

Tolyläthylnitramine.

2-Aethylnitramino-3,5-dinitrotoluol. F. 71—72°.
v. Romburgh, R. **3**, 402.
3-Aethylnitramino-2,4,6-trinitrotoluol. F. 79°.
Blanksma, **21**, 333.
4-Aethylnitramino-3,5-dinitrotoluol. F. 116° (v. R.), 115—116° (G.), 106° (N., L.).
v. Romburgh, R. **3**, 408. Gattermann, B. **18**, 1486. Norton u. Livermore, B. **20**, 2271.

Polymethylphenyl-äthylnitramine.

1,3-Dimethyl-5-äthylnitramino-2,4,6-trinitrobenzol. F. 85°.
Blanksma, R. **21**, 331.
1,4-Dimethyl-2-äthylnitramino-3,6-dinitrobenzol. F. 36°.
Blanksma, R. **24**, 51.

Aryl-propyl(-butyl, -benzyl)-nitramine.

2,4,6-Trinitrophenyl-propylnitramin (Pikrylpropylnitramin). F. 97° (v. R.), 98° (F.).
v. Romburgh, R. **4**, 191. Franchimont, R. **29**, 299.
2,4,6-Trinitrophenyl-butylnitramin. F. 98—99°.
Franchimont, R. **29**, 301.
2,4,6-Trinitrophenyl-isobutylnitramin. F. 110°.
v. Romburgh, R. **4**, 193.
Phenyl-p-nitrobenzylnitramin. $C_6H_5 \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. F. 99,5°.
Bamberger, B. **27**, 375.
2,4,6-Trinitrophenyl-p-nitrobenzylnitramin. $(NO_2)_3 \cdot C_6H_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Fz 141°.
Blanksma, R. **21**, 429.
2-Brom-4,6-dinitrophenyl-p-nitrobenzylnitramin. F. 132°.
Blanksma, R. **21**, 429.

Alkylnitraminobenzoesäure-derivate.

2-Methylnitramino-3,5-dinitrobenzonitril. F. 112°.
Blanksma, R. **21**, 275.
4-Methylnitramino-3,5-dinitrobenzoesäure. F. 204°.
Reverdin, Bl. [4] **3**, 131; **9**, 47.

4-Methylnitramino-3,5-dinitrobenzoesäuremethyl. F. 126°.
Reverdin, Arch. Genève **26**, 342; Bl. [4] **7**, 130. Reverdin u. de Luc, B. **41**, 502; Bl. [4] **3**, 130.

2-Aethylnitramino-3,5-dinitrobenzonitril. F. 89°.
Blanksma, R. **21**, 275.

4-Aethylnitramino-3,5-dinitrobenzoesäure. F. 181° (R., d. L.), 187° (R.).
Reverdin u. de Luc, B. **42**, 1729, 1730. Reverdin, Bl. [4] **9**, 47.

4-Aethylnitramino-3,5-dinitrobenzoesäureäthyl. F. 96°.
Reverdin u. de Luc, B. **42**, 1728.

Polynitramine.

1,3-Dimethylnitramino-2,4,6-trinitrobenzol. $(NO_2)_3 \cdot C_6H \cdot [N(NO)_2 \cdot CH_3]_2$. F_z 205° (v.R.) 203° (Bl.).
v. Romburgh, R. **7**, 3; **8**, 280. Blanksma, R. **21**, 277. Blanksma u. Meerum Terwogt, R. **21**, 291.

1,3-Dimethylnitramino-4-brom-2,6-dinitrobenzol. F. 173°.
Blanksma, R. **21**, 415.

1,3-Diäthylnitramino-2,4,6-trinitrobenzol. F. 165°.
Blanksma, R. **21**, 326.

2,4-Dimethylnitramino-3,5-dinitrotoluol. F. 169°.
Blanksma, R. **29**, 413.

3,5-Dimethylnitramino-2,4,6-trinitrotoluol. F. 199—200°.
Blanksma, R. **23**, 127.

4,4'-Dimethylnitramino-3,5,3',5'-tetranitrodiphenylmethan. Zers. 217—220°.
v. Romburgh, R. **7**, 228.

4,4'-Dimethylnitramino-3,5,3',5'-tetranitrobenzophenon. Zers. 210—215°.
v. Romburgh, R. **6**, 367.

1,3,5-Trimethylnitramino-2,4,6-trinitrobenzol. Expl. 200—203°.
Blanksma, R. **23**, 129; **27**, 40.

IV. Alkylnitramide.

a) Aliphatische Alkylnitramide.

Alkylnitramide der Schwefelsäure und Sulfonsäuren.

Sulfon-bis-methylnitramid (symm. Dimethyldinitrosulfamid). $SO_2[N(NO_2) \cdot CH_3]_2$. F. 90°.
Franchimont, R. **3**, 419.

Aethylsulfon-methylnitramid. $C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot NO_2$. F. 11°.
Franchimont u. Klobbie, R. **5**, 278.

Aethylsulfon-äthylnitramid. F. 15—16°.
Franchimont u. Klobbie, R. **5**, 279.

Alkylnitramide der Dikarbonsäuren.

Oxalyl-bis-methylnitramid (s. Dimethyldinitro-oxamid).
$CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot CO \cdot CO \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$. F. 124°.
Franchimont, R. **2**, 96; **4**, 198; **13**, 311.

Oxalyl-bis-äthylnitramid (s. Diäthyldinitro-oxamid). F. 35°.
Umbgrove u. Franchimont, R. **16**, 386.
Oxalyl-bis-propylnitramid (s. Dipropyldinitro-oxamid). F. 44°.
Umbgrove u. Franchimont, R. **17**, 271.
Malonyl-bis-methylnitramid (s. Dimethyldinitro-malonamid). F. 150°.
Franchimont, R. **4**, 200.

Alkylnitrourethane (Methyl- und Aethylester).

Methyl-nitraminoameisensäuremethyl. $CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot CO_2CH_3$.
Franchimont u. Klobbie, R. **8**, 297.
Aethyl— (nicht isoliert).
Franchimont u. Klobbie, R. **8**, 298.
Propyl—. D_{15} 1,187.
Simon Thomas, R. **9**, 72.
Isopropyl—. D_{15} 1,1585.
Simon Thomas, R. **9**, 73.
Butyl—. F. —35,2 ... —34,2°. D_{15} 1,149.
v. Erp, R. **14**, 21.
Sek.-butyl—. $(CH_3)(C_2H_5)CH \cdot N(NO_2) \cdot CO_2CH_3$. D_{15} 1,1355.
v. Erp, R. **14**, 22.
Isobutyl—. $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot CO_2CH_3$. F. 2°. D_{15} 1,144.
v. Erp, R. **14**, 24.
Aethylen-bis—. $CO_2CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot CO_2CH_3$. F. 132°.
Franchimont u. Klobbie, R. **7**, 259.
Trimethylen-bis—. F. 89—90°.
Franchimont u. Klobbie, R. **7**, 348.
Tetramethylen-bis—. F. 61—62°.
Dekkers, R. **9**, 96.
Pentamethylen-bis—. F. 37°.
Franchimont u. Klobbie, R. **7**, 351.
Aceton-bis—. F. 77°.
Franchimont u. Friedmann, R. **26**, 226.
Methyl-nitraminoameisensäureäthyl. $CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot CO_2C_2H_5$.
Franchimont, R. **13**, 309. Thiele u. Lachman, A. **288**, 291. Heinke, B. **31**, 1397.
Butyl—. D_{15} 1,1055.
v. Erp, R. **14**, 22.
Sek.-butyl—. D_{15} 1,094.
v. Erp, R. **14**, 24.
Isobutyl—. D_{15} 1,101.
v. Erp, R. **14**, 25.
Hexyl—. D_{15} 1,062.
v. Erp, R. **14**, 40.
Aethylen-bis—. $(CO_2C_2H_5) \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot CO_2C_2H_5$. F. 83—84°.
Franchimont u. Klobbie, R. **7**, 260.
Aceton-bis—. F. 56—57°.
Franchimont u. Dubsky, R. **30**, 180.

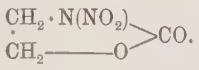
Alkylnitroharnstoffe.

a,a-Methylnitroharnstoff (Methylnitramino-ameisensäureamid).
$CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot CONH_2$. F. 156—157°.
Degner u. v. Pechmann, B. **30**, 652.

Nitroureoäthanol. $NH_2 \cdot CO \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$. F. 86°.
Franchimont u. Lublin, R. **21**, 52.

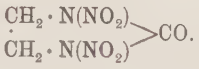
Zyklische Nitramide (das Amidstickstoffatom gehört zu einem Fünf- oder Sechsring).

N-Nitro-tetra-hydro-oxazolon. F. 111°.



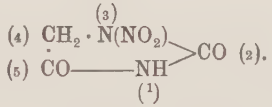
Franchimont u. Lublin, R. **21**, 49.

Aethylen-dinitro-urein. F_z 210°.



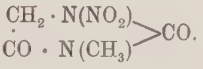
Franchimont u. Klobbie, R. **7**, 16, 243.

3-Nitrohydantoin. F_z 170°.



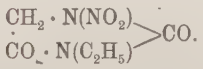
Franchimont u. Klobbie, R. **7**, 12, 238. Franchimont u. v. Erp, R. **15**, 168.

1-Methyl-3-nitrohydantoin. F_z 168°.



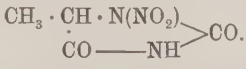
Franchimont u. Klobbie, R. **8**, 290. Harries u. Weiß, A. **327**, 377.

1-Aethyl-3-nitrohydantoin. F. 95—96°.



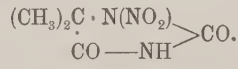
Harries u. Weiß, A. **327**, 379.

4-Methyl-3-nitrohydantoin (Nitrolactylharnstoff). F_z 148°.



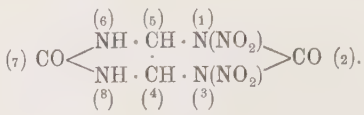
Franchimont u. Klobbie, R. **7**, 13, 240.

4,4-Dimethyl-3-nitrohydantoin (Nitroacetonylharnstoff). F. 140—141°.



Franchimont u. Klobbie, R. **7**, 240.

1,3-Dinitro-acetylendiurein (Dinitroglykoluril). Expl. 217°.

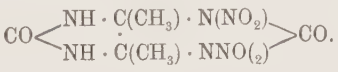


Franchimont u. Klobbie, R. **7**, 18, 246.

? Isodinitroglykoluril.

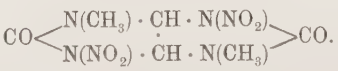
Franchimont u. Klobbie, R. **8**, 290.

4,5-Dimethyl-1,3-dinitro-acetylendiurein. Zers. 230°.



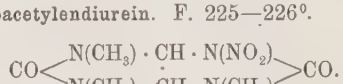
Franchimont u. Klobbie, R. **7**, 252.

3,6-Dimethyl-1,8-dinitro-acetylendiurein. Expl. ;



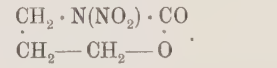
Franchimont u. Klobbie, R. **7**, 20, 248.

3,6,8-Trimethyl-1-nitroacetylendiurein. F. 225—226°.



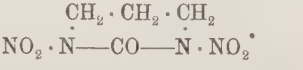
Franchimont u. Klobbie, R. **7**, 250.

μ-Keto-N-nitropentoxazolidin. F. 74°.



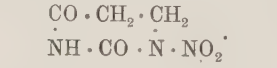
Franchimont u. Lublin, R. **21**, 54.

Trimethylen-dinitro-urein.



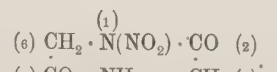
Franchimont u. Friedmann, R. **26**, 218.

Nitrohydrouracyl. Zers. 155—158°.



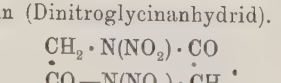
Franchimont u. Friedmann, R. **26**, 219.

1-Nitro-2,5-diketopiperazin (Nitroglycinanhydrid). F_z 165°.



Donk, R. **26**, 210.

1,4-Dinitro-2,5-diketopiperazin (Dinitroglycinanhydrid). Zers. 145—146°.



Franchimont u. Friedmann, R. **27**, 192.

3,6-Dimethyl-1,4-dinitro-2,5-diketopiperazin (Dinitroalaninanhydrid). Zers. 136°.

$$CH_3 \cdot CH \cdot N(NO_2) \cdot CO$$
$$CO \cdot N(NO_2) \cdot CH \cdot CH_3$$

Franchimont u. Friedmann, R. **27**, 195.

3,3,6,6-Tetramethyl-1-nitro-2,5-diketopiperazin (Nitro-α-aminoisobuttersäureanhydrid). F_z 166°.

$$(CH_3)_2C \cdot N(NO_2) \cdot CO$$
$$CO \cdot NH\text{——}C(CH_3)_2$$

Franchimont u. Friedmann, R. **27**, 202.

3,3,6,6-Tetramethyl-1,4-dinitro-2,5-diketopiperazin (Dinitro-α-aminoisobuttersäureanhydrid). Zers. 135—150°.

$$(CH_3)_2C \cdot N(NO_2)\text{—}CO$$
$$C \cdot N(NO_2) \cdot C(CH_3)_2$$

Franchimont u. Friedmann, R. **27**, 203.

b) Aromatische Alkylnitramide.

Alkylnitramide der unterchlorigen Säure (Chloronitramine).

Phenylchloronitramin (Chlorimid der Diazobenzolsäure). $C_6H_5 \cdot NCl \cdot NO_2$ (nicht isoliert).
Bamberger, B. **27**, 376.

2,4,6-Trichlor-phenylchloronitramin. $C_6H_2Cl_3 \cdot NCl \cdot NO_2$. F. 53—54°.
Orton, Soc. **81**, 966.

2,4,6-Tribrom—. F. 61°.
Orton, Soc. **81**, 967.

4-Chlor-2,6-dibrom—. F. 56°.
Orton, Soc. **81**, 967.

2,3,4,6-Tetrabrom—. F_z 61—62°.
Orton, Soc. **81**, 968.

2-Chloronitramino-3,5-dibromtoluol $CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NCl \cdot NO_2$. F. 60°.
Orton, Soc. **81**, 968.

4-Chloronitramino-3,5-dibromtoluol. F. 50—51°.
Orton, Soc. **81**, 968.

Alkylnitramide der Schwefelsäure und Sulfonsäuren.

p-Tolyl-nitrosulfaminsäure. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO_2) \cdot SO_2 \cdot OH$ (nur Kaliumsalz).
Paal u. Deybeck, B. **30**, 885.

Benzolsulfon-methylnitramid. $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$. F. 43—44° (v. R.), 40° (H.).
v. Romburgh, R. **3**, 16. Hinsberg, B. **25**, 1095.

—äthylnitramid. F. 43—44°.
v. Romburgh, R. **3**, 14.

—propylnitramid. F. 34—35°.
Solonina, J. r. **31**, 645.

—isopropylnitramid. F. 35°.
Solonina, J. r. **31**, 647.

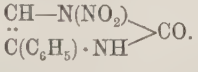
Benzolsulfon-butylnitramid. F. 29°.
Solonina, J. r. **31**, 643.
—isobutylnitramid. F. 62°.
Solonina, J. r. **29**, 407.
—isoamylnitramid. F. 46,5°.
Solonina, J. r. **29**, 408.
—heptylnitramid. F. 39,5°.
Solonina, J. r. **31**, 652.
Nonomethylen-bis-benzolsulfonnitramid. $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(NO_2) \cdot (CH_2)_9 \cdot N(NO_2) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$.
Solonina, J. r. **29**, 413.
p-Brombenzolsulfon-propylnitramid. $Br \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(NO_2) \cdot C_3H_7$. F. 44°.
Solonina, J. r. **31**, 645.
p-Brombenzolsulfon-isopropylnitramid. F. 82—83°.
Solonina, J. r. **31**, 648.
p-Brombenzolsulfon-butylnitramid. F. 37—38°.
Solonina, J. r. **31**, 643.
m-Nitrobenzolsulfon-methylnitramid. $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$. F. 96°.
Backer, R. **24**, 486.
m-Nitrobenzolsulfon-butylnitramid. F. 80—81°.
Solonina, J. r. **31**, 644.

Alkylnitramide der Benzoesäuren.

2,4,6-Trinitro-benzoylmethylnitramid. $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot CO \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$. F. 173°.
Montagne, R. **21**, 394.
3-Chlor-6-nitro—. F_z 148°.
Montagne, R. **19**, 65.
4-Chlor-3-nitro—. F_z 90°.
Montagne, R. **19**, 67.
2,4,6-Trichlor-3-nitro—. F. 118,5°.
Montagne, R. **21**, 395.

Uebrige Alkylnitramide.

p-Nitrobenzylnitrourethan (nicht isoliert). $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot CO_2C_2H_5$.
Hantzsch, B. **31**, 180.
Phenylnitrodihydro-imidazolon. F_z 203—207°.



Rupe, B. **28**, 253, 256.
a-Phenyl-b,b-methylnitroharnstoff. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$. F_z 74,5—75°.
Scholl u. Holdermann, A. **345**, 377.

§ 3. Tabelle der Isomeren der Nitramine.

I. Alkyl-isonitramin-alkylester $RN:N\overset{O}{\underset{OR'}{}}$

(β- oder Sauerstoffester der primären Nitramine).

a) Aliphatische Verbindungen.

Methylisonitramin-methylester. Kp. 112°. D_{20} 1,079.
Umbgrove u. Franchimont, R **15**, 213, 218.
—äthylester (Iso-äthylmethylnitramin). $CH_3 \cdot N:NOOC_2H_5$. Kp_{16} 35°. D_{15} 1,044.
Umbgrove u. Franchimont, R. **16**, 402.
—propylester. Kp_{18} 51°. D_{15} 1,012.
Umbgrove u. Franchimont, R. **17**, 283.
—allylester. Kp_{19} 51—52°. D_{15} 1,047.
Umbgrove u. Franchimont, R. **15**, 207.
Aethylisonitramin-methylester. $C_2H_5 \cdot N:NOOCH_3$. Kp_{20} 36—38°. D_{15} 1,0415.
Umbgrove u. Franchimont, R. **16**, 397.
—äthylester. Kp_{18} 46—50°. D_{15} 1,000.
Umbgrove u. Franchimont, R. **16**, 399.
—propylester. Kp_{20} 65°. D_{15} 0,9783.
Umbgrove u. Franchimont, R. **17**, 281.
Propylisonitramin-äthylester. $C_3H_7 \cdot N:NOOC_2H_5$. Kp_{16} 58,5°. D_{15} 0,9755.
Umbgrove u. Franchimont, R. **17**, 277.
n-Butylisonitramin-methylester. $C_4H_9N:NOOCH_3$. Kp_{22} 75—88°. D_{15} 0,9865.
v. Erp, R. **14**, 30.
i-Butylnitramin-methylester. Kp_{17} 63—66°.
v. Erp, R. **14**, 35.

b) Halbaromatische Verbindungen.

p-Nitrobenzylisonitramin-methylester. $?NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N:NOOCH_3$. F_z 115—116°.
Hantzsch, B. **31**, 182. Brühl, Ph. Ch. **26**, 70.

c) Aromatische Verbindungen.

Phenylisonitramin-methylester (gelbes Oel). $C_6H_5 \cdot N:NOOCH_3$.
Bamberger, B. **27**, 374. Degner u. v. Pechmann, B. **30**, 647.
p-Chlorphenylisonitramin-methylester (Oel).
Bamberger u. Stingelin, B. **30**, 1262.
p-Bromphenylisonitramin-methylester (Oel).
Bamberger u. Stiegelmann, B. **30**, 1261.
o-Nitrophenylisonitramin-methylester (Oel).
Bamberger u. Voß, B. **30**, 1257.
p-Nitrophenylisonitramin-methylester. F. 109,5°.
Bamberger u. Dietrich, B. **30**, 1254.

p-Nitrophenylisonitramin-äthylester. F. 83°.
Bamberger u. Dietrich, B. **30**, 1254.

o-Methylphenylisonitramin-methylester (o-Tolylisonitraminmethylester).
$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : NOOCH_3$ (Oel).
Bamberger u. Stingelin, B. **30**, 1260.

2-Methyl-4-nitrophenylisonitramin-methylester. F. 110°.
Bamberger u. Seitz, B. **30**, 1256.

2-Methyl-4,6-dinitrophenylisonitramin-methylester. F. 72—73°.
Zincke u. Malkomesius, A. **339**, 221.

4-Methyl-2-nitrophenylisonitramin-methylester (Oel).
Bamberger u. Voß, B. **30**, 1258.

β-Naphthylisonitramin-methylester. $C_{10}H_7 \cdot N : NOOCH_3$. F. 40°.
Bamberger u. Boecking, B. **30**, 1263.

II. Alkyl-nitroso-hydroxylamine $R \cdot N\begin{matrix}NO\\OH\end{matrix}$.

a) Aliphatische Verbindungen.

Methylnitrosohydroxylamin (Dinitromethylsäure) (nur Salze). $CH_3 \cdot N(NO) \cdot OH$.
Frankland, A. **99**, 369. Franchimont u. v. Erp, R. **12**, 330. Sand u. Singer, A. **329**, 193.

Aethyl— (Dinitroäthylsäure) (nur Lösung u. Salze). $C_2H_5 \cdot N(NO) \cdot OH$.
Frankland, A. **99**, 358. Frankland u. Graham, Soc. **37**, 570. Zuckschwerdt, A. **174**, 302. Zorn, B. **15**, 1008. Franchimont u. v. Erp, R. **12**, 330. Michael, J. pr. [2] **60**, 296.

Nitroäthyl— (Nitroäthylisonitramin) (nur Salze). $CH_3 \cdot CH(NO_2) \cdot N(NO) \cdot OH$.
Traube, A. **300**, 106.

Nitropropyl— (nur Salze). $C_2H_5 \cdot CH(NO_2) \cdot N(NO) \cdot OH$.
Traube, A. **300**, 109.

Nitropentyl— (nur Salze). $C_4H_9 \cdot CH(NO_2) \cdot N(NO) \cdot OH$.
Traube, A. **300**, 110.

Nitrosohydroxylamino-ameisensäuredimethylamid (Dimethylnitroso-oxyharnstoff).
$(CH_3)_2N \cdot CO \cdot N(NO) \cdot OH$ (Oel).
Hantzsch, B. **30**, 2356. Hantzsch u. Sauer, A. **299**, 88.

Nitrosohydroxylamino-essigsäure (Isonitramino-essigsäure). $N(NO)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (nur Lösung u. Salze).
Traube, B. **28**, 1791.

2-Nitrosohydroxylamino-propionsäure. $N(NO)(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (nur Salze).
Traube, B. **28**, 1793.

2-Nitrosohydroxylamino-buttersäure (nur Lösung u. Salze).
Traube, B. **28**, 1794.

2-Nitrosohydroxylamino-isobuttersäure. $N(NO)(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. F. 94—95°.
Gomberg, A. **300**, 69.

2-Nitrosohydroxylamino-valeriansäure (nur Salze).
Traube, B. **28**, 1794, 2301.

2-Nitrosohydroxylamino-acetessigester (nur Salze).
Traube, B. **27**, 1507; **28**, 1789.

Methylen-bis-nitrosohydroxylamin (Methylen-di-isonitramin). $CH_2[N(NO)OH]_2$ (nur Lösung u. Salze).
Traube, B. **27**, 3291; A. **300**, 110. MacDonald u. Masson, Soc. **65**, 944.
Aethyliden-bis-nitrosohydroxylamin (nur Salze). $CH_3 \cdot CH[N(NO)OH]_2$.
Traube, A. **300**, 120.
Propyliden-bis nitrosohydroxylamin (nur Salze). $C_2H_5 \cdot CH[N(NO)OH]_2$.
Traube, A. **300**, 123.
2-Nitrosohydroxylamino-2-methylbutanonoxim. $(CH_3)_2C[N(NO)OH] \cdot C(:NOH) \cdot CH_3$.
F. 81—82°.
Cusmano, G. **40** II, 533.
Triaceton-bis-nitrosohydroxylamin.
Harries u. Lehmann, B. **30**, 2732.
Menthon-nitrosohydroxylamin (Menthon-bisnitrosylsäure).
Baeyer, B. **28**, 1587.
Tetrahydrocarvon—. F_z 82°.
Baeyer, B. **28**, 1588; **29**, 33.
Caron—. F_z 80—90°.
Baeyer, B. **28**, 643, 1596.
Pulegon—. F. 115—116°.
Baeyer, B. **29**, 1082. Harries u. Roeder, B. **32**, 3366. Cusmano, G. **39** II, 462.
Nitrosohydroxylamino-pinenoxim. F_z 127°.
Cusmano, G. **40** II, 126; **41** I, 137.
Bromterpenol-nitrosohydroxylamin. F. 138—139°.
Baeyer u. Blau, B. **28**, 2295.
Nitrosohydroxylamino-santoninoxim. α-Expl. 164°. β-Expl. 172°.
Francesconi u. Cusmano, G. **39** II, 120, 118.

b) Halbaromatische Verbindungen.

Benzyl-nitrosohydroxylamin. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot OH$. F. 77—78°.
Behrend u. König, A. **263**, 217.
o-Chlorbenzyl—. F. 48—49°.
Behrend u. Nissen, A. **269**, 397.
p-Nitrobenzyl—. F_z 130—131°.
Behrend u. König, A. **263**, 340.
p-Tolyl—. F. 59—59,5°.
Bamberger, B. **28**, 246.
o-Nitrosohydroxylamino-benzaldehyd. $[N(NO)OH]C_6H_4 \cdot CHO$. F_z 52,5°.
Bamberger u. Lublin, B. **42**, 1689. Heller, J. pr. [2] **77**, 168.
— — p-nitrophenylhydrazon. F_z 171°.
Bamberger u. Lublin, B. **42**, 1700.
Nitrosohydroxylamino-benzoylaceton. $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH[N(NO)OH] \cdot COCH_3$ (nur Dinatriumsalz).
Traube, A. **300**, 126.
2-Nitrosohydroxylamino-3-phenylpropionsäure. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH[N(NO)OH] \cdot CO_2H$. F. 72°.
Traube, B. **28**, 1795.

3-Nitrosohydroxylamino-3-phenylpropionsäure. $C_6H_5 \cdot CH[N(NO)OH] \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. F_z 129—133°.
Posner, B. **39**, 3524.

Benzal-bis-nitrosohydroxylamin (nur Salze). $C_6H_5 \cdot CH[N(NO)OH]_2$.
Traube, A. **300**, 124.

Bis-nitrosohydroxylamino-benzylcyanid (nur Salze).
Traube, B. **28**, 1797; A. **300**, 127.

c) Aromatische Verbindungen.

Phenyl-nitrosohydroxylamin. $C_6H_5 \cdot N(NO)OH$. F. 58—59°.
Wohl, B. **27**, 1435. Bamberger, B. **27**, 1553; **29**, 2412; **31**, 574, 1507; **42**, 3568, 3582. Angeli, B. **29**, 1885. Sand, A. **329**, 191. Baudisch, Ch. Z. **33**, 1298; D.R.P. 227659; C. 1910 II, 1578.

4-Chlorphenyl—. F. 73,5—74,5°.
Bamberger u. Baudisch, B. **42**, 3580; **45**, 2056.

4-Bromphenyl—. F. 81—82°.
Bamberger, B. **31**, 587.

2-Oxyphenyl—.
Baudisch u. Karzeff, B. **45**, 1164.

3,5-Dinitrophenyl—. F. 184—185°.
Schultze, B. **29**, 2287.

p-Tolyl—. F. 59—59,5°.
Bamberger, B. **28**, 246.

α-Naphthyl—.
Baudisch, D.R.P. 227659; C. 1910 II, 1578; Ch. Z. **35**, 1141.

III. Alkyl-nitrosohydroxylamin-alkylester $R \cdot N\overset{NO}{\underset{OR'}{}}$ (Alkoxy-alkyl-nitrosamine).

a) Aliphatische Verbindungen.

Methylen-bis-nitrosohydroxylaminmethyl (Traube: β-Dimethylester des Methylendiisonitramins). $?CH_2[N(NO) \cdot OCH_3]_2$. F. 74°.
Traube, A. **300**, 117.

Methoxynitrosamino-essigsäuremethyl. $?N(NO)(OCH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2CH_3$ (gelbes Oel).
Sielaff, A **300**, 129.

b) Halbaromatische Verbindungen.

Benzyloxy-nitrosamino-ambisensäureäthyl (Nitroso-oxyurethan-benzylester). Kp_{35} 106°. $CO_2C_2H_5 \cdot N(NO) \cdot OC_7H_7$ (gelbes Oel).
Hantzsch u. Sauer, A. **299**, 79.

3-Methoxynitrosamino-3-phenylpropionsäure. $C_6H_5 \cdot CH[N(OCH_3)(NO)] \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.
Posner, B. **39**, 3526.

Benzyl-nitrosohydroxylamin-methyl. $C_7H_7 \cdot N(NO) \cdot OCH_3$ (Oel).
Bamberger, B. **31**, 585 Fußnote.

Benzyl-nitrosohydroxylamin-benzyl. F. 73—74°.
Behrend u. König, A. **263**, 220. Lindner, A. **275**, 136.

p-Nitrobenzyl-nitrosohydroxylamin-methyl. F. 26°.
Hantzsch, B. **31**, 183.

Benzolsulfon-nitrosohydroxamsäure-benzyl. $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(NO) \cdot OC_7H_7$ (gelbes Oel).
Hantzsch u. Sauer, A. **299**, 81.

IV. Alkyl-isonitrosohydroxylamin-alkylester $R \cdot N\overset{NOR'}{O}$.

a) Aliphatische Verbindungen.

Methylen-bis-isonitrosohydroxylaminmethyl (Traube: α-Dimethylester des Methylendiisonitramins). $CH_2(\cdot N_2O_2CH_3)_2$. F. 134°.
Traube, A. **300**, 115.

Methylen-bis-isonitrosohydroxylaminäthyl. $CH_2(\cdot N_2O_2C_2H_5)_2$. F. 82°.
Traube, A. **300**, 117.

Aethyliden-bis-isonitrosohydroxylaminmethyl. $CH_3 \cdot CH(\cdot N_2O_2CH_3)_2$. F. 75°.
Traube, A. **300**, 121.

Propyliden-bis-isonitrosohydroxylaminmethyl. $C_2H_5 \cdot CH(\cdot N_2O_2CH_3)_2$. F. 56°.
Traube, A. **300**, 123.

Isonitrosohydroxylaminmethyl-essigsäure (Sielaff: α-Methylisonitramino-essigsäure) (Sirup). $(N_2O_2CH_3)CH_2 \cdot CO_2H$.
Sielaff, A. **300**, 130.

— — **methylester.** F. 35°.
Sielaff, A. **300**, 129.

— — **amid.** F. 142°.
Sielaff, A. **300**, 130.

Isonitrosohydroxylaminäthyl-essigsäure (nur Kaliumsalz). $(N_2O_2C_2H_5)CH_2 \cdot CO_2H$.
Sielaff, A. **300**, 132.

2-Isonitrosohydroxylaminmethyl-propionsäure (nur Natriumsalz). $CH_3 \cdot CH(N_2O_2CH_3) \cdot CO_2H$.
Sielaff, A. **300**, 132.

— — **amid.** F. 150°.
Sielaff, A. **300**, 132.

2-Isonitrosohydroxylaminmethyl-buttersäure (nur Natriumsalz). $C_2H_5 \cdot CH(N_2O_2CH_3) \cdot CO_2H$.
Sielaff, A. **300**, 133.

— — **amid.** F. 126°.
Sielaff, A. **300**, 132.

b) Halbaromatische Verbindungen.

Benzal-bis-isonitrosohydroxylaminmethyl. $C_6H_5 \cdot CH(\cdot N_2O_2CH_3)_2$. F. 152°.
Traube, A. **300**, 125.

Benzal-bis-isonitrosohydroxylaminäthyl. $C_6H_5 \cdot CH(\cdot N_2O_2C_2H_5)_2$. F. 133°.
Traube, A. **300**, 126.

Isonitrosohydroxylaminmethyl-benzylessigsäuremethyl.
$C_7H_7 \cdot CH(\cdot N_2O_2CH_3) \cdot CO_2CH_3$. F. 82°.
Sielaff, A. **300**, 133.

Isonitrosohydroxylaminbenzyl-essigsäure. $(N_2O_2C_7H_7) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. F. 135°.
Sielaff, A. **300**, 132.

Benzyl-isonitrosohydroxylaminbenzyl. $C_7H_7 \cdot N_2O_2 \cdot C_7H_7$. F. 58—59°.
Behrend u. König, A. **263**, 218. Lindner, A. **275**, 135.

p-Nitrobenzyl-isonitrosohydroxylaminmethyl. F. 145—146°.
Hantzsch, B. **31**, 183.

c) Aromatische Verbindungen.

Phenyl-isonitrosohydroxylaminmethyl. $C_6H_5 \cdot N_2O_2 \cdot CH_3$. F. 37—38° (B.), 38° (H.).
Bamberger u. Ekecrantz, B. **29**, 2412. Bamberger, B. **31**, 583.
Hantzsch, B. **31**, 179.

p-Bromphenyl-isonitrosohydroxylaminmethyl. F. 84,5—85,5°.
Bamberger, B. **31**, 587.

Abkürzungen in den Literaturangaben.

A. = Liebigs Annalen der Chemie.
A. ch. = Annales de chimie et de physique.
Am. = American chemical Journal.
Am. Soc. = Journal of the American chemical Society.
Arch. d. Pharm. = Archiv der Pharmazie.
Arch. Genève = Archives des sciences phys. et nat., Bibl. univ. de Genève.
Arch. int. de pharm. = Archives internat. de pharmacodynamie et de thérapie.
B. = Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.
Bl. = Bulletin de la Société chimique de France.
C. = Chemisches Zentralblatt.
C. r. = Comptes rendus de l'Académie des sciences à Paris.
Ch. Wkbl. = Chemisch Weekblad.
Ch. Z. = Chemiker-Zeitung.
Diss. = Dissertation.
D.R.P. = Patentschrift des Deutschen Reiches.
Frdl. = Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation.
G. = Gazzetta chimica Italiana.
H. = Hoppe-Seylers Zeitschrift für physiologische Chemie.
J. pr. = Journal für praktische Chemie.
J. r. = Journal de la société physico-chimique russe.
M. = Monatshefte für Chemie.
Ph. Ch. = Zeitschrift für physikalische Chemie.
R. = Recueil d. trav. chim. des Pays-Bas (et de la Belgique).
R. A. L. = Atti della R. Accademia dei Lincei (Roma), Rendiconti.
Rep. Brit. Assoc. = Reports of the British Association for the Advancement of Science.
Soc. = Journal of the chemical Society, London.
Versl. Amst. = Verslagen v. d. gew. vergad. d. Wis- en Natuurk. Afd v. d. Kon. Akademie v. Wetenschappen te Amsterdam.
Z. El. Ch. = Zeitschrift für Elektrochemie.

Uebrige Abkürzungen.

D. = Spezifisches Gewicht.
D_{15} = Spezifisches Gewicht bei 15° C.
Expl. = Explodiert oder Explodierungspunkt.
F. = Schmelzpunkt.
F_z = Schmelzpunkt unter Zersetzung.
Kp = Siedepunkt.
Kp_{20} = Siedepunkt bei 20 mm.
Zers. = Zersetzt sich oder Zersetzungspunkt